1 февраля

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович,** акад. **А. Г. Бетехтин,** акад. **С. А. Векшинский,** акад. **Б. А. Казанский,** акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **С. А. Лебедев,** акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский,** акад. **Л. И. Седов,** акад. **Н. М. Страхов,** акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 130, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

Б. С. Бронштейн. О решении уравнений типа Римана в классе рядов Дирихле . . . 719
А. М. Виноградов. О втором препятствии для секущих поверхностей 723
А. Л. Онищик. Комплексные оболочки компактных однородных пространств . . . 726
Ю. А. Розанов. Об интерполировании стационарных процессов с дискретным временем . . . 730
В. М. Тихомиров. Об n-мерных поперечниках некоторых функциональных классов . . . 734
А. Чифлигу, В. Н. Масленникова и Л. И. Камынин. О применимости метода Фурье к решению первой краевой задачи для квазилинейного параболического уравнения . . . 738

МЕХАНИКА

Д. Д. Ивлев. К теории идеально затвердевающих сред . . . 742

ФИЗИКА

И. И. Ольховский. Обобщенная гидродинамическая теория ультразвукового интерферометра . . . 747
Г. В. Спивак, И. А. Прямкова и В. Н. Лепешинская. Электроннооптическое наблюдение «полей пятен» на эмитирующих поверхностях . . . 751

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Я. Е. Гегузин и А. А. Шпунт. Об искажениях и разрушении приповерхностного слоя кристаллов фтористого лития . . . 755

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. Д. Ракчеев. Новая спектрофотометрическая установка для исследования микрокристаллов . . . 758

PRINTED IN U.S.S.R.

ХИМИЯ

Ст

М. Г. Гоникберг и **Ли Гуан-нянь.** Кинетика гомогенного деструктивного гидрирования толуола и орто-крезола 76
П. Т. Коломыцев. Диаграмма состояния системы Co — Co_2B 76
В. М. Кравченко и **И. С. Пастухова.** Системы 3-метилизохинолина с бензолом, нафталином, 2-метилнафталином и индолом 77
В. Г. Крючкова и **С. В. Завгородний.** Алкилирование 4-фторанизола олефинами в присутствии катализаторов BF_3, $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_2 \cdot O(C_2H_5)_2$ . . 77
А. П. Мещеряков, В. Г. Глуховцев и **А. Д. Петров.** Синтез 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропана 77
Б. М. Михайлов и **В. А. Дорохов.** О действии диборана на эфиры диарил- и арилборных кислот 78
В. О. Мохнач, С. Н. Андреев и **Е. В. Строганов.** О цветности растворов йода в олеуме 78
А. В. Топчиев, Л. С. Полак, Н. Я. Черняк, В. Е. Глушнев, И. В. Верещинский и **П. Я. Глазунов.** О радиационно-термическом крекинге углеводородов 78

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и **В. В. Серпинский.** Адсорбция паров азота на модифицированном активном угле 79
Х. З. Брайнина. Восстановление индия на ртутном капельном электроде в присутствии некоторых неорганических и органических катионов . . . 79
Р. Х. Бурштейн, Л. А. Ларин и **Г. Ф. Воронина.** Хемосорбция кислорода на германии 80
И. М. Воскобойников и **А. Я. Апин.** Измерение температуры детонационного фронта взрывчатых веществ 80
Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис и **С. З. Рогинский.** Изменение работы выхода окисных полупроводников при введении добавок 80
С. Н. Задумкин. К вопросу о величине межфазной поверхностной энергии металлов на границе кристалл — расплав 81
И. А. Каковский и **Н. Г. Тюрин.** Каталитическое действие ионов меди при растворении металлов с кислородной деполяризацией 81
О. И. Лукьянова, П. А. Ребиндер и **Г. М. Белоусова.** Кинетические особенности гидратационного твердения сульфатов 81
И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик и **Я. К. Сыркин.** Реакции окисления олефинов 82
Д. П. Тимофеев. Изучение зависимости коэффициента диффузии от заполнения на зернах сорбента произвольной формы 82
С. Г. Энтелис, Г. В. Эппле и **Н. М. Чирков.** Ионизация трифенилкарбинола в среде серной кислоты, содержащей изопропиловый спирт. Измерение функции кислотности Дено 82

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. Китайгородский и **М. В. Артамонова.** Изучение влияния добавок окиси празеодима на свойства некоторых стекол 830

ГЕОЛОГИЯ

С. М. Тильман и **Г. М. Сосунов.** Некоторые особенности развития Чукотской геосинклинальной зоны в нижнем триасе 834
Э. П. Хохлов и **Н. Г. Осипов.** Об открытии девонской фауны в бассейне р. Нилана (Хабаровский край) 838
Ю. В. Чудинов. О дугообразной зональности в геологическом строении Восточной Тувы и смежных областей 839

МИНЕРАЛОГИЯ

И. М. Голованов. Коронадит из зоны окисления свинцово-цинкового месторождения Кургашинкан (УзССР) 843
Л. И. Горбунова. Глауконит нижнемеловых отложений Дагестана 846

ПЕТРОГРАФИЯ

Г. А. Казенкина. О минеральном составе современных осадков залива Провал 850
В. Т. Малышек. Магнитные шарики в нижнетретичных образованиях южного склона Северо-Западного Кавказа 854
М. А. Романова. Спектральная яркость песков Юго-Восточных Каракумов 856
А. Л. Юревич. К петрографической характеристике акчагыльских отложений Прибалханского района 860

ГЕОХИМИЯ

Стр.

В. А. Головко. Некоторые данные к петрографической и геохимической характеристике озерско-хованских отложений Подмосковья 864
Л. А. Назаркин. О роли скорости седиментации в накоплении абсолютных масс органического вещества в осадке 868
П. С. Славин. Формы железа в меловых и третичных отложениях Туркмении 871

ОКЕАНОЛОГИЯ

Г. М. Беляев. Количественное распределение бентоса в Тасмановом море и в антарктических водах к югу от Новой Зеландии 875

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. Н. Сукачев, Р. Н. Горлова, Е. П. Метельцева и А. К. Недосеева. К истории развития растительного покрова центральных областей Русской равнины в течение голоцена 879

ГИСТОЛОГИЯ

М. В. Шорникова. Гистохимия гистидина в гладких мышцах беспозвоночных и позвоночных животных 883

БИОФИЗИКА

Л. А. Блюменфельд. К вопросу о «заменителях дезоксирибонуклеиновой кислоты» 887
М. В. Волькенштейн. Статистическая теория редупликации дезоксирибонуклеиновой кислоты 889
Ф. А. Гуревич, М. С. Левинсон и Г. С. Комолова. Действие озвученной воды на некоторые животные и растительные организмы 893
А. М. Кузин, В. А. Стручков и Н. В. Стражевская. О характере изменения полимерного спектра ДНК при γ-облучении ее растворов 895
И. А. Пионтковский и Р. И. Кругликов. О влиянии рентгеновского облучения беременных самок на состояние функций высших отделов центральной нервной системы их потомства в постнатальном онтогенезе 898
И. Б. Смирнова. Влияние температуры во время облучения на лучевую реакцию парамеций 901
Н. И. Шапиро и Н. В. Белицина. Антибиотики как вещества, изменяющие эффективность лучевого воздействия на клетки 904

БИОХИМИЯ

Г. Н. Зайцева, Ли Цзюнь ин и А. Н. Белозерский. Изучение кислоторастворимых нуклеотидов Azotobacter vinelandii в зависимости от возраста культуры и азотистого компонента среды 908
Д. Ф. Соколов. Биохимические изменения в составе органического вещества лесного опада при разложении 912

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Н. Сладков. О некоторых ископаемых спорах папоротникообразных . . . 916

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. А. Адмиральская. Оплодотворение, развитие зародыша и эндосперма у аллополиплоидной формы перечной мяты (Mentha piperita L.) 919

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

П. Г. Косикова. Прорастание семян некоторых видов сорных и рудеральных растений при обработке их растворами гиббереллoвой кислоты различной концентрации 922
Я. С. Нестеров. Локализация изменений, связанных с прохождением периода покоя у яблони 925
Н. С. Петинов и А. Н. Павлов. Об участии колосковых чешуй пшеницы в поглощении азота при некорневых подкормках 929
В. В. Скрипчинский. Особенности развития и зимостойкость некоторых яровых сортов пшеницы в связи с их фотопериодической реакцией 932

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. Колосова. О заживлении ран сердца у птиц 936

ЭНДОКРИНОЛОГИЯ

А. А. Войткевич, Е. И. Зубкова и И. И. Григорьева. Влияние температуры на нейросекрецию в преоптическом ядре лягушки 940

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Стр.
Г. А. Котельников. Цикл развития цестоды—Fimbriaria amurensis sp. n.—паразита домашних уток 944
В. И. Петроченко. Расшифровка цикла развития ленточного гельминта гусей — Drepanidotaenia przewalskii Skrjabin, 1914 946
Н. Н. Шевченко и Г. И. Вергун. Расшифровка цикла развития трематоды Astiotrame monticelli Stossich, 1904 949

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages
B. C. Bronstein. Solution of Riemann's equation in the class of Dirichlet series 719
A. M. Vinogradov. On the second obstacle to secant surfaces 723
A. L. Onishchik. Complex shells of compact homogeneous spaces 726
Iu. A. Rozanov. Interpolation of stationary processes with discrete time . . . 730
V. M. Tikhomirov. n-dimensional diameters of some functional classes 734
A. Chifligu, V. N. Maslennikov and **L. I. Kamynin.** On the appliability of Fourier's method to the solution of the first boundary value problem for a quasilinear parabolic equation 738

MECHANICS

D. D. Ivlev. On theory of perfectly solidifying media 742

PHYSICS

I. I. Ol'khovskii. Generalized hydrodynamic theory of ultrasonic interferometer 747
G. V. Spivak, I. A. Priamkova and **V. N. Lepeshinskaia.** Electron optical observation of «spot fields» on emitting surfaces 751

TECHNICAL PHYSICS

J. E. Geguzin and **A. A. Shpunt.** Distortions and destructions at and near the surface of lithium fluoride crystals 755

CRYSTALLOGRAPHY

A. D. Rakcheev. A new spectrophotometric set-up for the study of microcrystals 758

CHEMISTRY

M. G. Gonikberg and **Li Kuang-nien.** The kinetics of a homogeneous destructive hydrogenation of toluene and ortho-cresol 763
P. T. Kolomyzev. Co — Co_2B equilibrium diagram 767
V. M. Kravchenko and **I. S. Pastukhova.** 3-Methylisoquinoline systems with benzene, naphthalene, 2-methylnaphthalene and indole 771
V. G. Kriuchkova and **S. V. Zavgorodnii.** Alkylation of 4-fluoroanisole by olefines in the presence of BF_3, $BF_3 \cdot H_3PO_4$ and $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 775
A. P. Meshcheriakov, V. G. Glukhovtsev and **A. D. Petrov.** Synthesis of I-methyl-1,2-dicyclopropylcyclopropane 779
B. M. Mikhailov and **V. A. Dorokhov.** The action of diborane upon diarylboric and arylboric esters 782
V. O. Mokhnach, S. N. Andreev and **E. V. Stroganov.** Colour of iodine solutions in oleum 786
A. V. Topchiev, L. S. Polak, N. J. Cherniak, V. E. Glushnev, I. V. Verechshinskii and **P. J. Glazunov.** Radiation-thermal cracking of hydrocarbons . . 789

PHYSICAL CHEMISTRY

B. P. Bering, M. M. Dubinin, E. G. Zhukovskaia and **V. V. Serpinskii.** Nitrogen vapour adsorption on modified active coal 793
Kh. Z. Brainina. Reduction of indium on mercury drop electrode in the presence of some inorganic and organic cations 797
R. Kh. Burstein, L. A. Larin and **G. F. Voronina.** Chemosorption of oxygen on germanium 801
I. M. Voskoboinikov and **A. J. Apin.** Temperature measurement at the detonation front of explosives 804
E. Kh. Enikeev, L. J. Margolis and **S. Z. Roginskii.** Change in the work function of oxide semiconductors when admixtures are introduced 807
S. N. Zadumkin. On the value of the surface energy of metals at the crystal-melt interface 810
I. A. Kakovskii and **N. G. Tiurin.** Catalytic action of copper ions on solution of metals with oxygen depolarization 812

Pages

O. I. Lukianova, P. A. Rehbinder and G. M. Belousova. Kinetic features of the solidification of sulphates on hydration . . . . [816
I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik and J. K. Syrkin. Olefine oxidation reactions . . 820
D. P. Timofeev. The dependence of the diffusion coefficient upon the filling in the case of sorbent grains of arbitrary form 824
S. G. Entelis, G. V. Epple and N. M. Chirkov. Ionization of triphenylcarbinol in sulphuric acid solution containing isopropyl alcohol. Measurement of Deno's acidity function 826

CHEMICAL TECHNOLOGY

I. I. Kitaigorodskii and M. V. Artamonova. The effect of praseodymium oxide admixtures on the properties of certain glasses 830

GEOLOGY

S. M. Til'man and G. M. Sosunov. Certain peculiar features in the development of the Chukotka geosyncline zone during the lower triassic 834
E. P. Khokhlov and N. G. Osipov. On the discovery of Devonian fauna in the basin of the Nilan river 838
Iu. V. Chudinov. On the arcuate zonality in the geological structure of East Tuva and contiguous areas 839

MINERALOGY

I. M. Golovanov. Coronadite from the oxidation zone of the Kurgashinkan plumb-zinc deposit (UzSSR) 843
L. I. Gorbunova. The glauconite of lower-cretaceous deposits of Daghestan . . . 846

PETROGRAPHY

G. A. Kazenkina. On the mineral composition of modern sediments of the Proval bay 850
V. T. Malyshek. Magnetic globules in the lower tertiary formations of the southern slope of the northwest Caucasus 854
M. A. Romanova. The spectral brightness of sands in the South-East of Kara Kumy 856
A.L. Yurevich. A contribution to the petrographic description of the Akchaghyl deposits of the Near Balkhan region 860

GEOCHEMISTRY

V. A. Golovko. Certain data concerning the petrographic and geochemical description of the ozersk-khovanian deposits in the vicinity of Moscow 864
L. A. Nazarkin. On the role played by the rate of sedimentation in the accumulation of absolute masses of organic matter in the precipitate 868
P. S. Slavin. The types of iron in cretaceous and tertiary deposits of Turkmenia 871

OCEANOLOGY

G. M. Beliaev. Quantitative distribution of benthos in the Tasmanian sea and in the antarctic waters south of New Zealand 875

PALEONTOLOGY

V. N. Sukachev, R.N. Gorlova, E. P. Metel'tseva and A. K. Nedoseeva. A contribution to the history of development of the vegetable cover in the central provinces of the Russian plain during the Holocene period 879

HISTOLOGY

M. V. Shornikova. Histochemistry of histidine in smooth muscles of invertebrates and vertebrates 883

BIOPHYSICS

L. A. Blumenfel'd. On the substitutes of desoxyribonucleic acid 887
M. V. Vol'kenstein. A statistical theory of the reduplication of desoxyribonucleic acid 889
F. A. Gurevich, M. S. Levinson and G. S. Komolova. The effect of water subjected to ultrasonic treatment on various biological objects 893
A. M. Kuzin, K. A. Struchkov, N. B. Strazhevskaia. On the dature of changes in the polymere spectrum of DNA exposed to γ-irradiation in solutions 895
I. A. Piontkovskii and R. I. Kruglikov. On the effect of X-ray treatment of pregnant females on the functional state of the higher sections of central nervous system of their progeny in postnatal ontogenesis 898
I. B. Smirnova. The effect of temperature on the response of paramoecia to irradiation 901

Pages
N. I. Shapiro and **N. V. Belitzina.** Antibiotics, as substances reducing the effect of irradiation on cells 904

BIOCHEMISTRY

G. N. Zaizeva, Li Tsiun In and **A. N. Belozersky.** An investigation of acid-soluble nucleotides of Azotobacter vinelandii with reference to the culture age and to the nitrogen component of the medium 908
D. F. Sokolov. Biochemical changes taking place in the composition of the organic matter of slash in the process of its decomposition 912

PLANT MORPHOLOGY

A. N. Sladkov. On certain fossil spores of Filicales 916

PLANT EMBRYOLOGY

S. A. Admiral'skaia. Fertilization, embryo and endosperm development in the allopolyploid form of Mentha piperita L. 919

PLANT PHYSIOLOGY

P. G. Kosikova. The germination of seeds of certain species of weeds and ruderal plants in the case of gibberellinic acid applied in varying concentrations 922
J. A. Nesterov. The localization of alterations connected with the character of the rest period in the apple tree 925
N. S. Petinov and **A. N. Pavlov.** On the participation of spikelet glumes of wheat in nitrogen absorption in the case of foliar nutrition 929
V. V. Skripchinskii. Peculiarities in the development and cold resistance of certain spring wheats, as related to their photoperiodic reactions 932

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

A. A. Kolosova. Healing of heart wounds in birds 936

ENDOCRINOLOGY

A. A. Voitkevich, E. I. Zubkova and **I. I. Grigorieva.** The effect of temperature on the neurosecretion taking place in the preoptic nucleus of the frog . . . 940

PARASITOLOGY

G. A. Kotel'nikov. The development cycle of the cestode Fimbriaria amurensis nov. sp.— a parasite of domestic ducks 944
V. I. Petrochenko. The interpretation of the development cycle of a tapeworm of geese, Drepanidotaenia przewalskii Skrjabin, 1914 946
N. N. Shevchenko and **G. I. Vergun.** The interpretation of the development cycle of the trematode Astiotrema monticelli Stossich, 1904 949

ПОПРАВКИ

В статье Н. П. Корнейчука «О приближении периодических функций, удовлетворяющих условию Липшица, суммами Бернштейна — Рогозинского», опубликованной в ДАН, т. 125, № 2, 1959 г., формулу (11) следует читать

$$\mathcal{E}_n(\alpha,\beta) \leqslant \frac{1}{(n+1)^{\alpha}}\left\{\left(\frac{\pi}{2}+\varepsilon_n\right)\alpha+\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{\pi}\operatorname{si}\pi\right)(1-\alpha)\right\}+\frac{\alpha c_n}{(n+1)^{\alpha+1}}. \qquad (11)$$

В моей статье, помещенной в ДАН, т. 126, № 3, 1959 г. (М. И. Киселев, «К расчету ударных волн в магнитной гидродинамике»), пропущен множитель $(k+1)$ перед последним членом уравнения (6). Следует читать:

$$-(k+1)\,V_{1x}^2 h_{1y}\rho_1\left(1-\frac{u_{1x}^2}{V_{1x}^2}\right)=0.$$

М. И. Киселев

Т-00242 Подписано к печати 23 I 1960 г. Тираж 5100 экз. Заказ 2466
Формат бумаги 70×108$^1/_{16}$. Бум. л. 7$^7/_2$. Печ. л. 20,55+5 вклеек. Уч.-изд. л. 22,4

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МАТЕМАТИКА

Б. С. БРОНШТЕЙН

О РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЙ ТИПА РИМАНА В КЛАССЕ РЯДОВ ДИРИХЛЕ

(Представлено академиком П. С. Александровым 11 IX 1959)

§ 1. Введение. Гамбургер доказал, что всякий обычный ряд Дирихле $f(s)=\sum\limits_{n=1}^{\infty}\frac{a_n}{n^s}$, удовлетворяющий функциональному уравнению Римана

$$f(s)\,\pi^{-s/2}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)=f(1-s)\,\pi^{-(1-s)/2}\Gamma\left(\frac{1-s}{2}\right)\tag{1}$$

и некоторым дополнительным предположениям относительно регулярности $f(s)$, имеет вид $f(s)=c\zeta(s)$, где $\zeta(s)$ — функция Римана, c — константа. Гамбургер дал также некоторые обобщения своей теоремы на случай функционального уравнения для L-рядов. Бохнер, Чандрасекар и Мандельбройт (^{1},^{2}) рассмотрели уравнение несколько более общего вида

$$f(s)\,\pi^{-s/2}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)=g(\delta-s)\,\pi^{-(\delta-s)/2}\Gamma\left(\frac{\delta-s}{2}\right)\tag{2}$$

и показали, что для двух данных последовательностей $\{\lambda_n\}$ и $\{\mu_n\}$

$$0<\lambda_1<\lambda_2<\ldots,\quad \lambda_n\to\infty;$$
$$0<\mu_1<\mu_2<\ldots,\quad \mu_n\to\infty,$$

одна из которых обладает конечной верхней плотностью, и фиксированного $\delta>0$ уравнение (2) имеет конечное число линейно независимых решений вида $\left\{f(s)=\sum\limits_{n=1}^{\infty}\frac{a_n}{\lambda_n^s},\ g(s)=\sum\limits_{n=1}^{\infty}\frac{b_n}{\mu_n^s}\right\}$. Кроме того, при дополнительных предположениях относительно $\{\lambda_n\}$ или $\{\mu_n\}$ эти авторы доказали несколько теорем о виде решений.

В настоящей работе рассматривается класс уравнений вида

$$f(s)\,P(s)\,\pi^{-s/2}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)=g(1-s)\,Q(s)\,\pi^{-(1-s)/2}\Gamma\left(\frac{1-s}{2}\right),\tag{3}$$

где $\Gamma(s)$ — функция Эйлера; $P(s)$ и $Q(s)$ — произвольные фиксированные многочлены без общих делителей, $P(s)$ — степени m, а $Q(s)$ — степени l.

Определение. Пусть даны две последовательности $\{\lambda_n\}$ и $\{\mu_n\}$, $0<\lambda_1<\lambda_2<\ldots$, $\lambda_n\to\infty$; $0<\mu_1<\mu_2<\ldots$, $\mu_n\to\infty$ при $n\to\infty$. Будем называть пару функций $\{f(s),\ g(s)\}$ решением уравнения (3), принадлежащим ярлыку $\{\lambda_n,\ \mu_n\}$, если:

1) Существует последовательность комплексных чисел $\{a_n\}$, среди которых хотя бы одно $a_n\neq 0$, и последовательность $\{b_n\}$, для которой

хотя бы одно $b_n \neq 0$, такие, что функции $f(s)$ и $g(s)$ представимы в виде общих рядов Дирихле:

$$f(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{\lambda_n^s}, \quad g(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{\mu_n^s},$$

причем оба ряда имеют абсциссы сходимости σ_f и σ_g:

$$-\infty \leqslant \sigma_f < \infty, \quad -\infty \leqslant \sigma_g < \infty \quad (s = \sigma + i\tau).$$

2) Существует функция $\chi(s)$, аналитическая и однозначная в области $|s| > R$ (где R — какая-либо константа), стремящаяся к нулю при $\tau \to \infty$ равномерно в любой ограниченной полосе $\sigma_1 \leqslant \sigma \leqslant \sigma_2$, причем для достаточно больших σ функция $\chi(s)$ совпадает с правой частью уравнения (3), а для достаточно малых σ с левой частью уравнения (3), т. е.

$$\chi(s) = f(s)\, P(s)\, \pi^{-s/2}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right) \qquad \text{для } \sigma > \alpha,$$

$$\chi(s) = g(1-s)\, Q(s)\, \pi^{-(1-s)/2}\Gamma\left(\frac{1-s}{2}\right) \quad \text{для } \sigma < \beta.$$

§ 2. Основные теоремы о решениях уравнения (3).

Теорема 1. *Уравнение* (3) *имеет решение в классе обычных рядов Дирихле* $\left\{f(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{n^s},\ g(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{n^s}\right\}$ *в следующих и только в следующих случаях:*

1) $P(s) = s(s+1)(s+2)\ldots(s+2k-1)$; $Q(s) = \text{const}$.

2) $P(s) = \text{const}$; $Q(s) = (s-1)(s-2)\ldots(s-2k)$ (*k — целое положительное число*).

При этом в случае 1) *все решения уравнения* (3) *имеют вид* $f(s) = c\,\zeta(s+2k)$, *а в случае* 2) *все решения* (3) *имеют вид* $f(s) = c\zeta(s-2k)$.

Теорема 2. *Если решение* $\left\{f(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{\lambda_n^s},\ g(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{\mu_n^s}\right\}$ *уравнения* (3) *обладает тем свойством, что* $\mu_n = m^{(n)}\mu$, *где* $m^{(n)}$ — *целые числа, то это решение имеет вид*

$$f(s) = \alpha^s \sum_{\lambda<1} a_\lambda\left[\zeta(s+k, \lambda) + (-1)^k \zeta(s+k, 1-\lambda)\right] \quad (\alpha > 0),$$

где k — целое число, λ пробегает конечное множество значений. $\zeta(s, 0)$ *по определению считается равным* $\zeta(s)$. *Многочлены* $P(s)$, $Q(s)$ *должны при этом иметь специальный вид (определяемый числом k).*

Теорема 3. *Пусть даны две строго возрастающие последовательности положительных чисел* $\{\lambda_n\}$, $\{\mu_n\}$, *стремящиеся к бесконечности, причем* $\underline{\lim}\,(\mu_{n+1} - \mu_n) \geqslant h > 0$. *Обозначим* $D^+ = \overline{\lim}\,\frac{n}{\mu_n}$ $(D^+ < \infty)$. *Пусть* ε — *любое положительное число. Тогда число линейно независимых решений уравнения* (3), *принадлежащих ярлыку* $\{\lambda_n, \mu_n\}$, *не превосходит количества чисел* λ_n, *попавших в любой интервал* (a, b) *положительной оси длины* $b - a = D^+ + \varepsilon$.

Теорема 4. *Пусть* $\left\{f(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{\lambda_n^s},\ g(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{\mu_n^s}\right\}$ — *решение уравнения* (3). *Пусть* $h_\mu = \underline{\lim}\,(\mu_{n+1} - \mu_n) > 0$ *и пусть* r, k — *целые положительные числа такие, что* $\lambda_{r+k+1} - \lambda_r > 2h_\mu^{-1}$.

Тогда $k \geqslant 2$ *и каждое* λ_n *имеет вид*

$$\lambda_n = m_1^{(n)}\lambda_{r+1} + m_2^{(n)}\lambda_{r+2} + \ldots + m_k^{(n)}\lambda_{r+k},$$

де $m_i^{(n)}$ — *целые числа.*

Далее, если q — *наименьшее целое такое, что* $\lambda_{q+1} > h_\mu^{-1}$, *то каждое* $_n$ *имеет вид* $\lambda_n = p_1^{(n)}\lambda_1 + p_2^{(n)}\lambda_2 + \ldots + p_q^{(n)}\lambda_q$, *где* $p_i^{(n)}$ — *целые числа.*

Из теоремы 4 с помощью теорем 1 и 2 можно получить некоторые ледствия. Приведем одно из них.

Следствие. Если решение $\{f(s), g(s)\}$ уравнения (3) таково, что $\underline{\text{im}}\,(\mu_{n+1} - \mu_n) = h_\mu > 0$ и $\lambda_1 < h_\mu^{-1} < \lambda_2$, то $f(s) = \alpha^s \zeta(s + 2k)\,[2^{1-(s+2k)} - 1]$, де k — целое число, α — положительное число.

§ 3. Теоремы 1, 2, 3, 4 выводятся из следующей теоремы:

Теорема А. *Если* $\left\{f(s) = \sum\limits_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{\lambda_n^s},\ g(s) = \sum\limits_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{\mu_n^s}\right\}$ *образуют решение уравнения* (3), *то имеет место равенство*

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{m} \frac{\alpha_k a_n \lambda_n^{2k} t}{(t^2 + \lambda_n^2)^{k+1}} + K(t) = \sum_{j=0}^{l} \beta_j t^j \frac{d^j}{dt^j} F(t). \tag{A}$$

Здесь $K(t)$ — *функция, определенная и регулярная для всех* t, *для которых определен* $\log t$, *причем* $|K(t)| = O(|t|^{1-\eta})$ *равномерно в угле* $|\arg t| \leqslant \theta_0$ *для любого* θ_0 *и некоторого* $\eta > 0$; $F(t) = \sum\limits_{n=1}^{\infty} b_n e^{-2\pi\mu_n t}$ (*для* $\operatorname{Re} t > 0$); $_k$ — *коэффициенты, зависящие от* $P(s)$; β_j — *коэффициенты, зависящие от* $Q(s)$.

Замечание. Если ряд в левой части (А) не сходится абсолютно, то надо предварительно сделать в (3) замену $s = \tilde{s} + 2p$, где p — достаточно большое целое число.

Для доказательства теорем 1 и 2 надо взять от обеих частей (А) конечную разность порядка l и затем использовать периодичность правой части полученного равенства.

Для доказательства теоремы 3 надо рассмотреть (А) как дифференциальное уравнение относительно $F(t)$ и применить теорему Мандельбройта [3] об особенностях ряда $F(t)$ на отрезке оси сходимости. Более сильная форма теоремы получится, если применить другую теорему Мандельбройта [4]. Наконец, для доказательства теоремы 4 нужна теорема типа теоремы Агмона [5], но несколько более общая.

Определение. Будем говорить, что функция $F(s)$ имеет в точке s_0 особенность типа k, если имеет место равенство

$$F(s) = \frac{r_k}{(s - s_0)^k} + \frac{r_{k-1}}{(s - s_0)^{k-1}} + \ldots + \frac{r_1}{s - s_0} + q(s)\ln(s - s_0) + r_0 + F_1(s),$$

где $r_k \neq 0$ $(k \geqslant 0)$; $q(s)$ — многочлен; $F_1(s)$ регулярна и обращается в нуль в точке $s \approx s_0$.

Теорема В. *Пусть* $F(s)$ — *функция, представимая для* $\sigma > \sigma_c$ *рядом*

$$F(s) = \sum_{n=1}^{\infty} p_n(s)\, e^{-\mu_n s},$$

причем $\underline{\lim}\,(\mu_{n+1} - \mu_n) \geqslant h > 0$; $p_n(s) = a_n^{(l)} s^l + a_n^{(l-1)} s^{l-1} + \ldots + a_n^0$ — *многочлен степени не выше* l; $a_n^{(j)} = o(a_n^{(m)})$ *при* $j \neq m$, $n \to \infty$. *Предположим, что на некотором сегменте* L *оси сходимости длины более чем* $4\pi h^{-1}$

имеются только изолированные особенности $F(s)$ *— точки* $\sigma_c + \alpha_1 i$, $\sigma_c + \alpha_2 i, \ldots, \sigma_c + \alpha_q i$, *а некоторый сегмент* L_1 *оси сходимости длины более чем* $2\pi h^{-1}$, *не содержащий точки* $s = \sigma_c$, *содержит только изолированные особенности* $F(s)$ *типа* k *или меньшего типа.*

Тогда для любой особой точки типа k *на оси сходимости* $s = \sigma_c + \alpha i$ *имеет место равенство* $\alpha = m_1^{(\alpha)}\alpha_1 + m_2^{(\alpha)}\alpha_2 + \ldots + m_q^{(\alpha)}\alpha_q$, *где* $m_j^{(\alpha)}$ *— целые числа. При этом, если* $\sigma_c + \alpha_n i$ *— особенность на* L *типа меньше, чем* k, *то можно считать, что* $m_n^{(\alpha)} = 0$.

Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность проф. А. О. Гельфонду за ряд ценных советов и проф. И. К. Андронову за внимание к моей работе.

Московский областной педагогический институт
им. Н. К. Крупской

Поступило
11 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Bochner, K. Chandrasecharan, Ann. of Math., 63, 336 (1956).
[2] K. Chandrasecharan, S. Mandelbrojt, Ann. of Math., 66, № 2 (1957).
[3] S. Mandelbrojt, The Rice Inst. Pamphlet, 31, 159 (1944). [4] С. Мандельбройт, Примыкающие ряды, Регуляризация последовательностей, Приложения, 1955.
[5] S. Agmon, Bull. Res. Council Israel, 3, № 4 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МАТЕМАТИКА

А. М. ВИНОГРАДОВ

О ВТОРОМ ПРЕПЯТСТВИИ ДЛЯ СЕКУЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 2 VIII 1959)

Настоящая заметка содержит доказательство формулы для второго репятствия к распространению секущей поверхности косого произведе- ия. Получаемая нами формула обобщает формулу Ляо, установленную м лишь для случая пучков сфер (3).

1. **Формулы В. Г. Болтянского и С. Д. Ляо.** Пусть $\{E, B, F, p, G\}$ — косое произведение с базой B, слоем F, группой G проекцией p: $E \to B$. Мы будем в дальнейшем предполагать, что слой F сферичен в размерностях $< n$ (т. е. что он линейно связен и $\pi_i(F) = 0$ ри $i < n$) и прост в размерностях $\leqslant n+1$. Как известно, в этом слу- ае определено первое препятствие $Z^{n+1}_{\mathscr{E}} \in H^{n+1}(B; \pi_n(F))$ к распростране- ию секущей поверхности. Если $Z^{n+1}_{\mathscr{E}} = 0$, то секущую поверхность можно остроить над $(n+1)$-мерным остовом B^{n+1} базы B. В этом случае воз- икает второе препятствие к распространению секущей поверхности, ричем оно уже будет зависеть не только от самого косого произведения, о и от выбора секущей поверхности над B^n. При некоторых предполо- ениях относительно F и G Болтянским была установлена формула (1), озволяющая обозреть множество всех вторых препятствий. Именно:

$$
\begin{aligned}
Z^{n+2}_{\mathscr{E}}(f) &= \mathrm{Sq}^2 D^n(f_0, f) + D^n(f_0, f) \smile X^2 + Z^{n+2}_{\mathscr{E}}(f_0), \quad n > 2;\\
Z^{n+2}_{\mathscr{E}}(f) &= \text{Кв}^2 D^n(f_0, f) + D^n(f_0, f) \overset{\cdot}{\smile} X^2_f + Z^{n+2}_{\mathscr{E}}(f_0), \quad n = 2,
\end{aligned}
\tag{1}
$$

де операции умножения и Sq^2, Кв^2 определены при помощи некоторых ар групп (2); $D^n(f_0, f)$ — различающая секущих поверхностей f_0 и f, двумерный класс когомологий (1) X^2 при $n = 2$ зависит еще и от f_0.

В том случае, когда $\mathscr{E}$ является пучком n-мерных сфер, Ляо дока- ал формулу

$$
\begin{aligned}
p^* Z^{n+2}_{\mathscr{E}}(f) &= \mathrm{Sq}^2 \theta(f) + \theta(f) \smile \beta\, \mathrm{Sq}^2 \theta(f), \qquad n > 2;\\
p^* Z^{n+2}_{\mathscr{E}}(f) &= \theta(f) \smile \theta(f) + \theta(f) \smile \beta[\theta(f) \smile \theta(f)], \quad n = 2.
\end{aligned}
\tag{2}
$$

пределение элемента $\theta(f)$ мы дадим ниже. Относительно гомоморфизма $H^{n+2}(E, \pi_{m+1}(F)) \to H^2(E, \pi_m(F))$ см. (3).

В настоящей заметке мы покажем, пользуясь формулами (1), что ормулы (2) имеют место и в общем случае, а не только тогда, когда лоем является сфера.

2. **Определение класса $\theta(f)$.** Пусть $k^n_b \in H^n(p^{-1}(b), \pi_n(F))$ — фун- аментальный класс слоя $p^{-1}(b)$, $b \in B$. Рассмотрим класс $k^n \in H^0(B, \pi_n(F))$, пределенный соотношением $k^n(b) = k^n_b$, $b \in B$. Класс k^n можно предпола- ать принадлежащим члену $E^{0,n}_2$ спектральной последовательности рас-

слоения $\mathscr{E}$, причем известно, что трансгрессия $d_{n+1}\colon E_2^{0,n} \to E_2^{n+1,0}$ переводит его в первое препятствие, т. е. $d_{n+1}(k^n) = Z_{\mathscr{E}}^{n+1}$. В дальнейшем мы будем предполагать, что $Z_{\mathscr{E}}^{n+1} = 0$, откуда следует, что $d_{n+1}(k^n) = 0$ трансгрессия d_{n+1} переводит всю группу $E_2^{0,n} \approx H^n(F, \pi_n(F))$ в нуль (Это видно, например, из того, что всякий класс $y \in H^n(F, \pi_n(F))$ имее вид $\varkappa^0(k_F^n)$, где $\varkappa^0$ — когомологическая операция степени 0, k_F^n — фундаментальный класс слоя F, и трансгрессия перестановочна с операциями

Рассматривая спектральную последовательность расслоения $\mathscr{E}$, мы можем построить точную последовательность Серра ((⁵), стр. 21). Эт последовательность имеет вид

$$0 \to E_2^{n,0} \xrightarrow{p^*} H^n(E, \pi_n(F)) \xrightarrow{\beta} E_2^{0,n} \xrightarrow{d_{n+1}} E_2^{n+1,0}.$$

Заменяя в этой последовательности $E_2^{p,q}$ изоморфными им группами мы получаем следующую точную последовательность:

$$0 \to H^n(B, \pi_n(F)) \xrightarrow{p^*} H^n(E, \pi_n(F)) \xrightarrow{\beta} H^0(B;\, H^n(F, \pi_n(F))) \xrightarrow{d_{n+1}}$$
$$\to H^{n+1}(B, \pi_n(F)). \qquad (\Sigma)$$

Гомоморфизм β определяется соотношением $(\beta y)(b) = i_b^* y$, гд $i_b\colon p^{-1}(b) \to E$ — отображение вложения $(b \in B)$.

Согласно точности последовательности (Σ) и равенству $d_{n+1}(k^n) =$ находим, что $k^n \in \operatorname{Im}\beta$. Пусть $a \in \beta^{-1}(k^n)$, тогда полагаем

$$\theta(f) = a - p^* f^* a.$$

Это определение корректно. Действительно, если $b \in \beta^{-1}(k^n)$, то $b - p^*f^*b = a - p^*f^*a + (b - a) - p^*f^*(b - a)$, где элемент $b - a$, в силу точности последовательности (Σ), имеет вид p^*c, и потому $(b - a) - p^*f^*(b - a) = p^*c - p^*f^*p^*c = 0$, так как $f^*p^* = 1$.

Далее, $f^*\theta(f) = f^*[a - p^*f^*a] = f^*a - f^*p^*f^*a = 0$. Таким образом, в силу определения элемента $\theta(f)$, мы получаем следующую лемму:

Лемма 1. *Класс $\theta(f)$ однозначно определяется соотношениями*

$$\beta\theta(f) = k^n, \quad f^*\theta(f) = 0.$$

3. Основная лемма. Рассмотрим косое произведение $\widetilde{\mathscr{E}} = \{\widetilde{E}, E, F, \widetilde{p}, G\}$, индуцированное проекцией p (⁴). Напомним, что точками пространства $\widetilde{E}$ являются пары (e_1, e_2), удовлетворяющие условию $p(e_1) = p(e_2)$. Проекция $\widetilde{p}\colon \widetilde{E} \to E$ определяется равенством $\widetilde{p}(e_1, e_2) = e_1$. Произведение $\mathscr{E}$ имеет каноническую секущую поверхность $\widetilde{f}_0$, определяемую равенством $\widetilde{f}_0(e) = (e, e)$. Так как эта секущая поверхность определена над всей базой E косого произведения $\widetilde{\mathscr{E}}$, то

$$Z_{\widetilde{\mathscr{E}}}^{n+2}(\widetilde{f}_0) = 0. \tag{3}$$

Далее, всякая секущая поверхность f произведения $\mathscr{E}$, заданная над B^{n+1}, определяет индуцированную секущую поверхность $\widetilde{f}$ произведения $\widetilde{\mathscr{E}}$, определяемую над $p^{-1}(B^{n+1})$ при помощи равенства $\widetilde{f}(e) = (e, fp(e))$. Мы можем считать, что $E^{n+1} \in p^{-1}(B^{n+1})$. Действительно, это будет иметь место, когда p является симплициальным отображением. Но этого можно достичь всегда, пользуясь сингулярной теорией. Значит, можно говорить о втором препятствии $Z_{\widetilde{\mathscr{E}}}^{n+2}(\widetilde{f})$. Из общих свойств претствий следует

$$Z^{n+2}_{\widetilde{\mathscr{E}}}(\widetilde{f}) = p^* Z^{n+2}_{\mathscr{E}}(f). \tag{4}$$

Докажем теперь справедливость следующей леммы.

Лемма 2 (основная). $\theta(f) = D^n(\widetilde{f}_0, \ \widetilde{f})$.

Для доказательства, согласно лемме 1, достаточно установить, что $D \ (\widetilde{f}_0, \ \widetilde{f}) = 0, \ \beta D^n(\widetilde{f}_0, \ \widetilde{f}) = k^n$.

Для доказательства соотношения $f^* D^n(\widetilde{f}_0, \ \widetilde{f}) = 0$ достаточно показать ю над $f(B^n)$ секущие поверхности $\widetilde{f}_0$ и $\widetilde{f}$ совпадают. Полагая $e = f(b)$, B, мы получаем

$$\widetilde{f}(e) = (e, fp(e)) = (e, f(b)) = (e, e) = \widetilde{f}_0(e).$$

Для доказательства второго соотношения необходимо проверить, в лу определения гомоморфизма β, что $i_b^* D^n(f_0, \ \widetilde{f}) = k_b^n$. Рассматривая сть произведения $\widetilde{\mathscr{E}}$ над $p^{-1}(b)$, мы видим, что оно эквивалентно прямому произведению $p^{-1}(b) \times p^{-1}(b)$ ($\widetilde{p}$ есть проекция на первое слагаемое). екущая поверхность $\widetilde{f}_0$, рассматриваемая над $p^{-1}(b)$, является диагональю в произведении $p^{-1}(b) \times p^{-1}(b)$, а $\widetilde{f}$ — графиком постоянного отображения $p^{-1}(b) \to f(b)$. Так как диагональ — график тождественного ображения, то различающая $D^n(f_0, f)$, рассматриваемая только над $^{-1}(b)$, является различающей между постоянным и тождественным отображениями слоя $p^{-1}(b)$ в себя, т. е. фундаментальным классом k_b^n. Лемма доказана.

4. Доказательство основной теоремы.

Теорема

$$\begin{aligned} p^* Z^{n+2}_{\mathscr{E}}(f) &= \mathrm{Sq}^2\theta(f) + \theta(f) \smile p^* X^2, \quad n > 2; \\ p^* Z^{n+2}_{\mathscr{E}}(f) &= \text{Кв}^2\theta(f) + \theta(f) \smile p^* X^2_f, \quad n = 2. \end{aligned} \tag{5}$$

Для доказательства применим формулу (1) к секущим поверхностям и $\widetilde{f}$. Мы получаем в силу (3):

$$Z^{n+2}_{\widetilde{\mathscr{E}}}(\widetilde{f}) = \begin{cases} \mathrm{Sq}^2 D^n(\widetilde{f}_0, \ \widetilde{f}) + D^n(\widetilde{f}_0, \ \widetilde{f}) \smile \widetilde{X}^2, & n > 2; \\ \text{Кв}^2 D^n(f_0, \ f) + D^n(\widetilde{f}_0, \ \widetilde{f}) \smile \widetilde{X}^2_{\widetilde{f}}, & n = 2. \end{cases}$$

Отсюда, в силу основной леммы и (4), мы получаем искомый результат.

Замечание. Наши рассуждения полностью переносятся на случай роизвольного расслоения, удовлетворяющего формуле (1). Расслоенные ространства в смысле Серра являются расслоениями подобного типа*.

В заключение приношу благодарность В. Г. Болтянскому и . С. Шварцу за внимание к этой работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Болтянский, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, в. 1, 99 (1956). В. Г. Болтянский, Матем. сборн., 46, № 1, 91 (1958). [3] S. O. Liao, Ann. ath., 60, № 1, 146 (1954). [4] Н. Стинрод, Топология косых произведений, ИЛ, 1953. Расслоенные пространства и их приложения, Сборн. ст. под ред. В. Г. Болтянского, . Б. Дынкина, М. М. Постникова, ИЛ, 1958.

---

* Неопубликованный результат В. Г. Болтянского.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МАТЕМАТИК

А. Л. ОНИЩИК

КОМПЛЕКСНЫЕ ОБОЛОЧКИ КОМПАКТНЫХ ОДНОРОДНЫХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 16 IX 1959)

Пусть $\mathfrak{K}$ — связная компактная группа Ли, $\mathfrak{L}$ — ее связная замкнута подгруппа, $\mathfrak{o}(X)$ — алгебра сферических функций на однородном пространстве $X = \mathfrak{K}/\mathfrak{L}$. В настоящей заметке изучаются гомоморфизмы алгебры $\mathfrak{o}(X)$ в поле C комплексных чисел. Доказывается, что эти гомоморфизмы находятся в естественном соответствии с точками некоторог комплексного многообразия Z, которое содержит X и на котором транзитивно действует комплексная оболочка группы $\mathfrak{K}$. Многообразие Z можно реализовать в виде алгебраического подмногообразия комплексног аффинного пространства. Результаты применяются к изучению включений между транзитивными комплексными группами преобразований и изучению однородных многообразий Штейна.

1. Пусть $\mathfrak{K}$ — связная компактная группа Ли, K — ее алгебра Ли $G = K^C$ *, $i: K \to G$ — естественное вложение. Допустим, что заданы связная комплексная группа Ли $\mathfrak{G}$ и непрерывный мономорфизм $\alpha: \mathfrak{K} \to \mathfrak{G}$ удовлетворяющие следующим условиям: 1) алгеброй Ли группы $\mathfrak{G}$ является G, причем $\dot{\alpha} = i$; 2) $\alpha(\mathfrak{K})$ — максимальная компактная подгруппа группы $\mathfrak{G}$. Тогда мы говорим, что $\mathfrak{G}$ — комплексная оболочка группы $\mathfrak{K}$ **. Если группа $\mathfrak{K}$ полупроста, то условие 2) следует из 1)

Лемма 1. *Каждая связная компактная группа Ли $\mathfrak{K}$ обладает комплексной оболочкой. Если $\mathfrak{G}$, $\widetilde{\mathfrak{G}}$ — две комплексные оболочки группы $\mathfrak{K}$ α, $\widetilde{\alpha}$ — соответствующие мономорфизмы, то существует такой комплексный изоморфизм $\beta: \mathfrak{G} \to \widetilde{\mathfrak{G}}$, что $\widetilde{\alpha} = \beta\alpha$.*

Отсюда следует единственность комплексной оболочки $\mathfrak{G}$ группы $\mathfrak{K}$ Мы будем отождествлять $\mathfrak{K}$ с подгруппой $\alpha(\mathfrak{K}) \subset \mathfrak{G}$.

Лемма 2. *Пусть $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{L}$ — связные компактные группы Ли; $\mathfrak{G}$, $\mathfrak{H}$ — их комплексные оболочки. Всякий непрерывный гомоморфизм $\varphi: \mathfrak{L} \to \mathfrak{K}$ продолжается (и притом единственным способом) в комплексно-аналитический гомоморфизм $\phi: \mathfrak{H} \to \mathfrak{G}$. Если группа* Ker φ *конечна, то* Ker ϕ = Ker φ

Пусть, в частности, φ — непрерывное унитарное представление группы $\mathfrak{L}$, т. е. гомоморфизм группы $\mathfrak{L}$ в $U(n)$. Очевидно, комплексной оболочкой группы $U(n)$ является полная линейная группа $GL(n, C)$. Поэтому из леммы 2 вытекает, что существует комплексно-аналитическое представление группы $\mathfrak{H}$, продолжающее φ.

Пусть $\mathfrak{G}$ — комплексная оболочка, $\mathfrak{L}$ — связная замкнутая подгруппа группы $\mathfrak{K}$. Из леммы 2 следует, что комплексную оболочку $\mathfrak{H}$ группы $\mathfrak{L}$ можно отождествить с комплексно-аналитической подгруппой группы $\mathfrak{G}$ Нетрудно показать, что $\mathfrak{H}$ замкнута в $\mathfrak{G}$. Поэтому подгруппа $\mathfrak{H} \cap \mathfrak{K}$ комактна. Так как она содержит максимальную компактную подгруппу $\mathfrak{L}$ группы $\mathfrak{H}$, то $\mathfrak{H}\cap\mathfrak{K}=\mathfrak{L}$. Тем самым определяется вложение $X\to Z$, где $X=\mathfrak{K}/\mathfrak{L}$, $Z=\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$. Мы будем говорить, что однородное пространство Z является комплексной оболочкой однородного пространства X, и будем отождествлять X с подмногообразием в Z.

---

* Если R — вещественное векторное пространство (или алгебра Ли), то через R^C обозначается его комплексная оболочка.

** Другое определение комплексной оболочки см. в (¹).

Пусть $M=\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$ — некоторое однородное пространство, V — конечномерное векторное пространство над полем C. Отображение $\Phi\colon M\to V$ называется ковариантным, если существует такое непрерывное представление φ группы $\mathfrak{G}$ в пространстве V, что $\Phi(gx)=\varphi(g)\Phi(x)$ $(x\in M, g\in\mathfrak{G})$. Ковариантное отображение всегда является аналитическим, а если $\mathfrak{G}$, M и φ комплексно-аналитичны, то Φ — комплексно-аналитическое отображение. Ковариантное отображение Φ называется вещественным, если существует такое вещественное подпространство $V_R\subset V$, что $V_R^C=V$ и $\Phi(M)\subset V_R$.

Лемма 3. *Пусть Z — комплексная оболочка компактного однородного пространства X. Тогда каждое ковариантное отображение $\Phi\colon X\to V$ продолжается (и притом единственным образом) в комплексно-аналитическое ковариантное отображение $\Psi\colon Z\to V$. Если Φ вещественно и взаимно-однозначно, то и Ψ взаимно-однозначно.*

Заметим, что *всякое однородное пространство $\mathfrak{K}/\mathfrak{L}$, где $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{L}$ — компактные группы Ли, допускает вещественное взаимно-однозначное ковариантное отображение в некоторое пространство V* (2).

2. Пусть M — однородное пространство группы Ли $\mathfrak{G}$. Обозначим через $F(M)$ алгебру над полем C всех непрерывных функций на M с комплексными значениями. Каждому элементу $g\in\mathfrak{G}$ естественным образом отвечает автоморфизм g^* алгебры $F(M)$. Для каждой $f\in F(M)$ обозначим через R_f линейное подпространство в $F(M)$, натянутое на функции вида g^*f $(g\in\mathfrak{G})$. Функция f называется сферической, если пространство R_f конечномерно. Множество всех сферических функций является подалгеброй алгебры $F(M)$. Если $M=\mathfrak{G}$, то эта подалгебра совпадает с алгеброй представляющих функций на группе $\mathfrak{G}$ (1).

Пусть $Z=\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$ — комплексная оболочка компактного однородного пространства $X=\mathfrak{K}/\mathfrak{L}$. Обозначим через $\mathfrak{o}(X)$ алгебру сферических функций на X, через $\mathfrak{o}(Z)$ — алгебру комплексно-аналитических сферических функций на Z. Пусть $f\in\mathfrak{o}(X)$. Рассмотрим представление φ группы $\mathfrak{K}$ в пространстве R_f, действующее по формуле $\varphi(k)h=k^{*-1}h$ $(k\in\mathfrak{K}, h\in R_f)$, и обозначим через ψ представление группы $\mathfrak{G}$ в R_f, продолжающее φ. Если $o\in X$ — точка, отвечающая подгруппе $\mathfrak{L}$, то положим

$$(Pf)(go)=(\psi(g^{-1})f)(o)\quad(g\in\mathfrak{G}).$$

Тем самым определяется отображение $P\colon\mathfrak{o}(X)\to\mathfrak{o}(Z)$.

Лемма 4. *Если i — естественное вложение пространства X в Z, то i^* и P являются обратными друг другу изоморфизмами алгебр $\mathfrak{o}(X)$ и $\mathfrak{o}(Z)$.*

Обозначим через $\mathfrak{M}(X)$ множество всех гомоморфизмов ω алгебры $\mathfrak{o}(X)$ в C, удовлетворяющих условию $\omega(1)=1$. Отнесем каждой точке $z\in Z$ отображение $\omega_z\colon\mathfrak{o}(X)\to C$, определенное формулой

$$\omega_z(f)=(Pf)(z)\quad(f\in\mathfrak{o}(X)).$$

Из леммы 4 следует, что $\omega_z\in\mathfrak{M}(X)$. Основной наш результат состоит в следующем.

Теорема 1. *Отображение $\Omega\colon Z\to\mathfrak{M}(X)$, определенное формулой $\Omega(z)=\omega_z$, является взаимно-однозначным отображением на.*

Наметим доказательство этой теоремы. Прежде всего, в частном случае $\mathfrak{L}=\{e\}$ теорему 1 легко вывести из результатов главы VI книги (3). В общем случае обозначим через p естественную проекцию группы $\mathfrak{G}$ на Z. Легко видеть, что $p^*(\mathfrak{o}(X))\subset\mathfrak{o}(\mathfrak{K})$. Поэтому возникает отображение

$\bar{p}$: $\mathfrak{M}(\mathfrak{K}) \to \mathfrak{M}(X)$, сопоставляющее каждому $\omega \in \mathfrak{M}(\mathfrak{K})$ гомоморфизм ωp^* Оказывается, что диаграмма

$$\begin{tikzcd} \mathfrak{G} \arrow[r, "\widetilde{\Omega}"] \arrow[d, "p"'] & \mathfrak{M}(\mathfrak{K}) \arrow[d, "\bar{p}"] \\ Z \arrow[r, "\Omega"] & \mathfrak{M}(X) \end{tikzcd}$$

коммутативна (через $\widetilde{\Omega}$ обозначено отображение, аналогичное отображению Ω). Так как $\widetilde{\Omega}$ — отображение на, то для доказательства того, что Ω — отображение на, достаточно показать, что $\bar{p}$ — отображение на Последнее вытекает из следующей леммы:

Лемма 5. *Пусть A и B — коммутативные алгебры с единицами с конечным числом образующих над полем C; α: $A \to B$ — такой гомоморфизм, что $\alpha(1) = 1$. Допустим, что существует такое линейнов отображение β: $B \to A$, что $\beta(1) = 1$ и $\beta(\alpha(x) \cdot y) = x \cdot \beta(y)$ $(x \in A,\ y \in B)$. Тогда всякий гомоморфизм ω: $A \to C$ представим в виде $\omega = \tilde{\omega}\alpha$, где $\tilde{\omega}$ — гомоморфизм алгебры B в C.*

Лемму 5 надо применить к случаю $A = \mathfrak{o}(X)$, $B = \mathfrak{o}(\mathfrak{K})$, $\alpha = p^*$ Отображение β определим формулой

$$(\beta f)(ko) = \int_{\mathfrak{L}} f(kl)\,dl \quad (f \in \mathfrak{o}(\mathfrak{K})),$$

где интегрирование производится по инвариантной мере на $\mathfrak{L}$, нормированной условием $\int_{\mathfrak{L}} dl = 1$. Взаимная однозначность отображения Ω следует из леммы 3.

3. Пусть $\mathfrak{G}$ — группа, $\mathfrak{G}'$ и $\mathfrak{G}''$ — ее подгруппы. Мы говорим, что тройка $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}'')$ является разложением, если каждый элемент $g \in \mathfrak{G}$ представим в виде $g = g' \cdot g''$, где $g' \in \mathfrak{G}'$, $g'' \in \mathfrak{G}''$. Изучение разложений групп Ли равносильно изучению включений между транзитивными группами Ли преобразований (⁴). Пусть $\mathfrak{K}'$, $\mathfrak{K}''$ — связные замкнутые подгруппы связной компактной группы Ли $\mathfrak{K}$; $\mathfrak{G}'$, $\mathfrak{G}''$, $\mathfrak{G}$ — комплексные оболочки этих групп. Тогда $\mathfrak{G}'$ и $\mathfrak{G}''$ отождествляются с подгруппами группы $\mathfrak{G}$. Тройку $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}'')$ мы будем называть комплексной оболочкой тройки $(\mathfrak{K}, \mathfrak{K}', \mathfrak{K}'')$.

Теорема 2 *Комплексная оболочка разложения является разложением.*

Пусть задано разложение $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}'')$, где $\mathfrak{G}$ — полупростая комплексная группа Ли, $\mathfrak{G}'$, $\mathfrak{G}''$ — ее связные замкнутые комплексные подгруппы Пусть $\mathfrak{G}_0'$, $\mathfrak{G}_0''$ — максимальные полупростые подгруппы групп $\mathfrak{G}'$, $\mathfrak{G}''$. Тогда тройка $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}_0', \mathfrak{G}_0'')$ также является разложением. Можно заменить группы $\mathfrak{G}'$, $\mathfrak{G}''$ сопряженными в $\mathfrak{G}$ подгруппами так, чтобы разложение $(\mathfrak{G}, \mathfrak{G}_0' \mathfrak{G}_0''$ было комплексной оболочкой некоторого разложения $(\mathfrak{K}, \mathfrak{K}', \mathfrak{K}'')$, где $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{K}'$, $\mathfrak{K}''$ — полупростые компактные группы Ли.

4. Из теоремы 1 выводится следующая

Теорема 3. *Пусть Z — комплексная оболочка компактного однородного пространства X и Φ: $X \to V$ — взаимно-однозначное вещественно ковариантное отображение. Тогда соответствующее ковариантное отображение Ψ взаимно-однозначно и взаимно-аналитично отображает Z на неособое алгебраическое подмногообразие пространства V. Если ввести на Z при помощи отображения Ψ структуру алгебраического многообразия то алгебра регулярных функций на Z будет совпадать с $\mathfrak{o}(Z)$ и всяко комплексно-аналитическое ковариантное отображение пространства Z конечномерное векторное пространство будет рациональным отображением*

Мы говорим, что комплексная группа Ли допустима, если она вляется комплексной оболочкой некоторой компактной группы. Пусть — допустимая комплексно-аналитическая подгруппа допустимой группы . Тогда $\mathfrak{H}$ замкнута. Из теоремы 3 следует, что многообразие $\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$ вляется многообразием Штейна ([5]). Оказывается, что этот результат опускает следующее обращение:

Теорема 4. *Пусть $\mathfrak{G}$ — допустимая комплексная группа Ли, $\mathfrak{H}$ — замкнутая комплексно-аналитическая подгруппа. Если $\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$ является ногообразием Штейна, то связная компонента единицы в группе $\mathfrak{H}$ опустима.*

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Hochschild, G. D. Mostow, Ann. Math., **66**, 495 (1957). [2] G. D. Mo-ow, Ann. Math., **65**, 432 (1957). [3] К. Шевалле, Теория групп Ли, **1**, ИЛ, 1948. А. Л. Онищик, ДАН, **129**, № 2 (1959). [5] А. Картан, Сборн. Расслоенные проранства, ИЛ, 1958, стр. 352.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МАТЕМАТИКА

Ю. А. РОЗАНОВ

ОБ ИНТЕРПОЛИРОВАНИИ СТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ С ДИСКРЕТНЫМ ВРЕМЕНЕМ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 25 IX 1959)

Пусть $x(t)$ — стационарный в широком смысле случайный процес (параметр t принимает целые значения), реализация которого известна в все моменты времени t, кроме конечного числа $\{t_1, t_2, \ldots, t_s\} = T$; в заметке обсуждается задача линейной интерполяции величин $x(t)$, $t \in T$ при помощи известной части реализации процесса $x(t)$, $t \overline{\in} T$.

Как обычно, отождествим все случайные величины, отличающиес друг от друга с вероятностью, равной нулю; тогда совокупность все случайных величин h с $M|h|^2 < \infty$ образует гильбертово пространств со скалярным произведением $(h_1, h_2) = Mh_1\bar{h}_2$. Величиной наилучшей линейной интерполяции неизвестного значения $x(t)$, $t \in T$, является проекция $\hat{x}_T(t)$ величины $x(t)$ на линейное замыкание $\hat{H}(T)$ величин $x(s)$, $s \overline{\in} T$ а наименьшая ошибка $\sigma_T(t)$ равна «длине» $\|h_T(t)\|$ перпендикуляра $h_T(t)$ опущенного из $x(t)$ на $H(T)$.

Будем говорить, что процесс $x(t)$ линейно интерполируем если $\sigma_T(t) \equiv 0$ при всех T, t. Как показано в работах (2,3), *для интерполируемости процесса $x(t)$ со спектральной плотностью $f(\lambda)$ необходим и достаточно, чтобы*

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{|P(e^{i\lambda})|^2}{f(\lambda)}\, d\lambda = \infty \tag{1}$$

для любого тригонометрического полинома $P(e^{i\lambda})$.

Если условие (1) не выполняется, то, как нетрудно понять, существует минимальный полином $P_0(e^{i\lambda})$, имеющий вид

$$P_0(e^{i\lambda}) = \prod_{k=1}^{n} (e^{i\lambda} - e^{i\alpha_k})^{m_k}, \quad \alpha_k \in [-\pi, \pi], \tag{2}$$

такой, что

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{|P_0(e^{i\lambda})|^2}{f(\lambda)}\, d\lambda < \infty \tag{3}$$

и всякий полином $P(e^{i\lambda})$, для которого $\int_{-\pi}^{\pi} \frac{|P(e^{i\lambda})|^2}{f(\lambda)}\, d\lambda < \infty$, делится на $P_0(e^{i\lambda})$. Назовем числа α_k нулями спектральной плотности $f(\lambda)$ (в случае гладкой спектральной плотности $f(\lambda)$ числа α_k — ее настоящие нули кратности $2m_k$).

Обозначим через $H(T)$ линейное замыкание величин $x(t)$, $t \in T$; положим

$$\Delta(T) = H(T) \ominus \hat{H}(T). \tag{4}$$

Как показано в работе $(^3)$, пространство $\Delta(T)$ изометрично пространству $\mathfrak{B}(T)$ тригонометрических полиномов $b(\lambda) = \sum\limits_{t \in T} b_t e^{i\lambda t}$, для которых $\int\limits_{-\pi}^{\pi} \frac{|b(\lambda)|^2}{f(\lambda)} d\lambda < \infty$, со скалярным произведением $(b_1, b_2) = \int\limits_{-\pi}^{\pi} b_1(\lambda) \bar{b}_2(\lambda) \frac{d\lambda}{f(\lambda)}$.

Пусть для простоты множество T будет «интервалом» $\{t_0, t_0+1, \ldots, t_0+s-1\}$ длины s.

Из изложенного выше вытекает:

Теорема 1. *Все неизвестные значения $x(t)$, $t \in T$, безошибочно интерполируются $|\Delta(T) = 0|$ тогда и только тогда, когда длина s «интервала» T не превосходит числа $m = \sum\limits_{k=1}^{n} m_k$ нулей спектральной плотности $f(\lambda)$. В случае $s > m$ размерность «пространства ошибок» $\Delta(T)$ равна $s - m$.*

Пусть, далее,

$$x(t) = \int\limits_{-\pi}^{\pi} e^{i\lambda t} \Phi(d\lambda) \tag{5}$$

спектральное представление процесса $x(t)$. Величину наилучшей интерполяции $\hat{x}_T(t)$ можно представить в виде

$$\hat{x}_T(t) = \int\limits_{-\pi}^{\pi} \hat{\varphi}_T(\lambda, t) \Phi(d\lambda), \tag{6}$$

где функция $\hat{\varphi}_T(\lambda, t)$ такова, что

$$\int\limits_{-\varphi}^{\pi} |\hat{\varphi}_T(\lambda, t)|^2 f(\lambda) d\lambda < \infty, \tag{7}$$

и, кроме того, $\hat{\varphi}_T(\lambda, t)$ можно аппроксимировать сколь угодно точно в среднем квадратичном с весом $f(\lambda)$ тригонометрическими полиномами $\sum\limits_{t_k \in T} c_k e^{i\lambda t_k}$ $(^4)$; нахождение $\hat{x}_T(t)$ по существу и заключается в нахождении функции $\hat{\varphi}_T(\lambda, t)$.

Рассмотрим функцию

$$A_T(\lambda, t) = e^{i\lambda t} - \hat{\varphi}_T(\lambda, t). \tag{8}$$

Теорема 2. *Функция $A_T(\lambda, t)$ имеет вид*

$$A_T(\lambda, t) = \frac{P_0(e^{i\lambda})}{f(\lambda)} \sum_{k=t_0-m}^{t_0-s+1} c_k e^{i\lambda k}, \tag{9}$$

где s — длина «интервала» T; m — степень минимального полинома $P_0(e^{i\lambda})$; коэффициенты c_k могут быть найдены из следующей системы линейных уравнений:

$$\sum_{k=t_0-m}^{t_0-s+1} A_{lk} c_k = B_l, \quad t_0 - m \leqslant l \leqslant t_0 - s + 1, \tag{10}$$

где

$$A_{lk} = \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\lambda(k-l)} \frac{|P_0(e^{i\lambda})|^2}{f(\lambda)}\, d\lambda,$$

$$B_l = \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\lambda(t-l)} \overline{P}_0(e^{i\lambda})\, d\lambda.$$

Например, в случае, когда неизвестно лишь одно значение $x(t)$,

$$A_T(\lambda, t) = 2\pi \frac{e^{i\lambda t}}{f(\lambda)} \left(\int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\mu}{f(\mu)} \right)^{-1} \tag{11}$$

и ошибка наилучшей интерполяции есть

$$\sigma_T(t) = 2\pi \left(\int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\mu}{f(\mu)} \right)^{-1/2}. \tag{12}$$

Интерполируемость стационарного процесса $x(t)$ означает, что

$$\hat{S} = \bigcap_T \hat{H}(T) = H, \tag{13}$$

где H — линейное замыкание всех величин $x(t), -\infty < t < \infty$.

Заметим, что если спектральная функция $F(\lambda)$ процесса $x(t)$ не абсолютно непрерывна, $F(\lambda) = \int_{-\pi}^{\lambda} f(\lambda) + \Sigma(\lambda)$, то совокупность $\hat{S} = \bigcap_T \hat{H}(T)$ содержит величины s вида

$$s = \int_{\Delta_0} s(\lambda)\, \Phi(d\lambda), \tag{14}$$

где Δ_0 — множество лебеговой меры нуль, на котором сосредоточена мера $d\Sigma(\lambda)$, и $\int_{\Delta_0} |s(\lambda)|^2 d\Sigma(\lambda) < \infty$ (см., например, (4)).

Теорема 3. *Если стационарный процесс $x(t)$ не интерполируем, то совокупность $\hat{S}$ состоит из величин вида (14). В частности, если спектральная функция $F(\lambda)$ процесса $x(t)$ абсолютно непрерывна, то $\hat{S} = 0$.*

Доказательство. Не ограничивая общности, можно считать, что спектральная функция $F(\lambda)$ процесса $x(t)$ абсолютно непрерывна (см., например, (4)). Пространство H в этом случае изометрично пространству $\mathfrak{A}$ функций $a(\lambda)$, $\int_{-\pi}^{\pi} |a(\lambda)|^2 f(\lambda)\, d\lambda < \infty$. Величинам $\delta \in \Delta(T)$ будут соответствовать функции $\delta(\lambda) = b(\lambda)/f(\lambda)$, где $b(\lambda) = P_0(e^{i\lambda}) \sum_k e^{i\lambda k} \in \mathfrak{B}(T)$.

Для любой функции $a(\lambda) \in \mathfrak{A}$ имеем

$$\int_{-\pi}^{\pi} |a(\lambda) - \delta(\lambda)|^2 f(\lambda)\, d\lambda = \int_{-\pi}^{\pi} |a(\lambda) f(\lambda) - b(\lambda)|^2 \frac{d\lambda}{f(\lambda)} =$$

$$= \int_{-\pi}^{\pi} \left| \frac{a(\lambda) f(\lambda)}{P_0(e^{i\lambda})} - \sum_k c_k e^{i\lambda k} \right|^2 \frac{|P_0(e^{i\lambda})|^2}{f(\lambda)}\, d\lambda. \tag{15}$$

Так как функция $g(\lambda) = |P_0(e^{i\lambda})|^2/f(\lambda)$ интегрируема, а функция $\psi(\lambda) = a(\lambda) f(\lambda)/P_0(e^{i\lambda})$ интегрируема в квадрате с весом $g(\lambda)$, то $\psi(\lambda)$ может быть приближена сколь угодно точно в среднем квадратичном с весом $g(\lambda)$ тригонометрическими полиномами $\sum\limits_k c_k e^{i\lambda k}$. Поэтому из соотношения (15) вытекает, что

$$\inf_{\delta} \int_{-\pi}^{\pi} |a(\lambda) - \delta(\lambda)|^2 f(\lambda)\, d\lambda = 0, \tag{16}$$

где inf берется по всем $\delta(\lambda)$, соответствующим величинам $\delta \in \Delta(T)$ при всевозможных T. Равенство же (16) означает, что $H = \bigcup\limits_T \Delta(T)$ или $\bigcap\limits_T \hat{H}(T) = 0$, что и требовалось доказать.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
1 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Колмогоров, Бюл. МГУ, № 6, 2, 1 (1941). [2] А. М. Яглом, Усп. матем. наук, **4**, в. 4, 171 (1949). [3] Ю. А. Розанов, ДАН, **116**, № 6, 22 (1957). [4] Ю. А. Розанов, Усп. матем. наук, **13**, в. 2 (80), 93 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МАТЕМАТИКА

В. М. ТИХОМИРОВ

ОБ n-МЕРНЫХ ПОПЕРЕЧНИКАХ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЛАССОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 14 IX 1959)

1. Пусть F — множество, лежащее в банаховом пространстве R, состоящем из элементов $\{x, y, \ldots, f, \ldots\}$; L_n — некоторое линейное n-мерное подпространство. Введем величины

$$\rho(x, L_n) = \inf_{y \in L_n} \| x - y \|, \quad \delta(F, L_n) = \sup_{x \in F} \rho(x, L_n).$$

Последнюю величину будем называть отклонением множества F от подпространства L_n. Нижнюю грань $\delta(F, L_n)$ по всем подпространствам L_n размерности n назовем n-мерным поперечником множества F и обозначим $d_n(F)$. n-Мерные поперечники для функциональных классов были введены А. Н. Колмогоровым в работе (1), где они вычислялись для некоторых классов функций в метрике L^2.

Мы доказываем следующую теорему об n-мерных поперечниках*:

Теорема. *Пусть U — единичная сфера в пространстве R; F_{n+1} и U_{n+1} — сечения множеств F и U некоторым $(n+1)$-мерным подпространством $\overset{*}{L}_{n+1}$. Тогда, если $\alpha U_{n+1} \subseteq F_{n+1}$, то $d_n(F) \geqslant \alpha$.*

Используя эту теорему, мы вычисляем $2n$-мерные поперечники в метрике C следующих известных в теории приближений классов 2π-периодических функций, в среднем равных нулю:

а) класса F_r вещественных функций $f(x)$, для которых имеет место $\operatorname{vrai}\max |f^{(r)}(x)| < 1$;

б) класса A_h функций $f(z) = f(x + iy)$, вещественных на вещественной оси, регулярных в полосе $-h < y < +h$ и удовлетворяющих там неравенству $|\operatorname{Re} f(z)| < 1$;

в) класса Γ_ρ, $\rho < 1$, функций $f(\theta) = u(\rho, \theta)$, $0 \leqslant \theta \leqslant 2\pi$, где функции $u(r, \theta)$, $0 \leqslant r < 1$, $0 < \theta \leqslant 2\pi$, гармоничны в круге радиуса единица и удовлетворяют в нем неравенству: $|u(r, \theta)| < 1$,
а также

г) класса B_k функций $f(z)$, аналитических в круге $|z| < 1$, для которых $|f^{(k)}(z)| < 1$, $|z| < 1$.

Мы покажем, что:

$$d_{2n}(F_r) = \delta(F_r, T_{2n}) = \frac{4}{\pi(n+1)^r} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m(r+1)}}{(2m+1)^{r+1}}; \tag{I}$$

$$d_{2n}(A_h) = \delta(A_h, T_{2n}) = \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{(2m+1)} \frac{1}{\operatorname{ch}(2m+1)(n+1)h}; \tag{II}$$

$$d_{2n}(\Gamma_\rho) = \delta(\Gamma_\rho, T_{2n}) = \frac{4}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \rho^{n+1}. \tag{III}$$

---

* Выражение $x + \gamma U$, где $\gamma > 0$, U — множество, означает у нас множество точек, представимых в виде $x + \gamma z$, $z \in U$.

Значение отклонений для перечисленных классов от пространства T_{2n} олиномов $\sum_{k=1}^{n}(a_k \cos kx + b_k \sin kx)$ были давно вычислены в работах К. Фавара (²) и Н. И. Ахиезера и М. Г. Крейна (³) для класса F_r, . И. Ахиезера (⁴) для класса A_h и М. Г. Крейна (⁵) для класса Γ_ρ.

Соотношения (I) — (III) показывают, что подпространство T_{2n} «наи- еснейшим образом» примыкает в метрике C ко множествам F_r, A_h и Γ_ρ реди всех возможных линейных подпространств размерности $2n$ *.

Для класса B_k выполнено соотношение:

$$d_n(B_k) = \delta(B_k, P_n) = \frac{1}{n(n-1)\ldots(n-k+1)}.$$

начение отклонения класса B_k от пространства P_n алгебраических по- иномов вычислено в недавней работе К. И. Бабенко (⁶).

В п. 4 мы приводим формулы для n-мерных поперечников и их оценки ля классов $F_q^{E_s}$ функций s переменных гладкости q и класса функцио- алов $F_\beta^{\tilde{F}_1^{[a,b]}}$, для которых нет разработанной теории приближений их аким-либо фиксированным подпространством.

2. Переходим к доказательству теоремы. Встречающееся далее n-мер- ое пространство L_n мы рассматриваем реализованным в виде координат- ого n-мерного пространства с точками $y = (y_1, \ldots, y_n)$. Нулевой вектор L_n бозначим через θ. В L_n считается заданной лебегова мера.

Лемма. *Пусть U_N — выпуклое центральносимметричное тело в ффинном N-мерном пространстве R_N с центром в нуле; U_{n+1} — сечение* $_N$ *некоторым фиксированным $(n+1)$-мерным подпространством $L^*_{n+1} \subset$ R_N, $n+1 \leqslant N$; S_n — граница U_{n+1}. Тогда для любого n-мерного под- ространства L_n найдется точка $x_0 = x_0(L_n) \in S_n$ такая, что гипер- лоскость $x_0 + L_n$ является опорной гиперплоскостью U_n, т. е. для лю- ого $\varepsilon > 0$*

$$(1+\varepsilon)x_0 + L_n \cap U_N = 0. \qquad (A)$$

Заданное в лемме выпуклое центральносимметричное тело U_N задает R_N банахову метрику, в которой оно само является сферой. Соотноше- ие (А) означает, что в этой метрике $\rho(x_0, L_n) = 1$.

Таким образом, наша лемма может быть переформулирована так: *n-Мерный поперечник n-мерной сферы не уменьшается от погружения е в подпространство большего числа измерений.*

Доказательство леммы. Банахова метрика, заданная телом U_N, пределяет в R_N некоторую топологию. Рассмотрим следующую неотри- ательную функцию двух переменных $x \in S_n$ и $y \in L_n$:

$$\varphi(x, y) = \begin{cases} \max\gamma \text{ по всем } \gamma \text{ таким, что } x + y + \gamma\overline{U}_N \in \overline{U}_N, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{если } x + y \in \overline{U}_N; \\ 0, \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; \text{если } x + y \in R_N \setminus \overline{U}_N. \end{cases} \qquad (1)$$

Функция $\varphi(x, y)$ непрерывна. Действительно, если $\varphi(x_0, y_0) = \alpha > 0$, о для любых $\delta > 0$ и $x + y \in x_0 + y_0 + \delta U_N$ мы получим, что $\alpha - \delta \leqslant$ $\leqslant \varphi(x, y) \leqslant \alpha + \delta$; если же $\varphi(x_0, y_0) = 0$, то для любых δ и $x + y \in x_0 +$ $+ y_0 + \delta U_N$ получим $0 \leqslant \varphi(x, y) \leqslant 2\delta$.

Положим теперь $\psi(x) = \max\limits_{y \in L_n} \varphi(x, y)$. Очевидно, что $\psi(x)$ непрерывна а S_n. Утверждение леммы эквивалентно существованию точки $x_0 \in S_n$ акой, что $\psi(x_0) = 0$. Допустим обратное. Пусть для любой точки $\in S_n$ $\psi(x) > 0$ и, следовательно, ввиду непрерывности $\psi(x)$ и компактности S_n, $\psi(x) \geqslant \alpha > 0$. Для каждого x рассмотрим множество $G(x) \subset L_n$, очевидно непустое, такое, что если $y \in G(x)$, то

---

* Отметим в связи с этим, что пространство T_{2n}, вообще говоря, не является динственным подпространством, удовлетворяющим экстремальному свойству (I).

$$\varphi(x, y) \geqslant {}^1/_2\,\alpha. \qquad (2$$

Из (2) и непрерывности $\varphi(x, y)$ вытекает замкнутость множества $G(x)$. Множество $G(x)$ выпукло. Действительно, если $y_1, y_2 \in G(x)$, то это означает, что $x + y_1 + {}^1/_2\,\alpha \bar{U}_N \subset \bar{U}_N$, $x + y_2 + {}^1/_2\,\alpha \bar{U}_N \subset \bar{U}_N$. Но тогда $x + \gamma_1 y_1 + \gamma_2 y_2 + {}^1/_2\,\alpha\,\bar{U}_N \in \bar{U}_N$, $\gamma_1 + \gamma_2 = 1, \gamma_1 \geqslant 0$, $\gamma_2 \geqslant 0$ ввиду выпуклости множества U_N. Кроме того, множество $G(x)$ ни при каком x н содержит нулевого вектора θ, так как, вследствие (1), $\varphi(x, \theta) = 0$, вследствие равенства $\varphi(\bar{x}, -y) = \varphi(x, y)$, в котором через $\bar{x}$ обозначена точка, симметричная с x относительно центра (напомним, что U_N, следовательно, и S_n центральносимметричны), мы получим, что множества $G(x)$ как функции от x кососимметричны: $\bar{G}(x) = -G(x)$. Наконец, из непрерывности функции $\varphi(x, y)$ легко вывести непрерывную зависимость множества $G(x)$ от x. Ввиду выпуклости $G(x)$ все эти множества измеримы.

Пусть $\eta(x)$ обозначает центр тяжести множества $G(x)$. Из сказанного выше вытекает, что:

а) $\eta(x)$ — вектор n измерений, непрерывно зависящий от x;

б) $\eta(x) \not\equiv \theta$ ни в одной точке $x \in S_n$;

в) $\eta(\bar{x}) = -\eta(x)$.

Но, согласно теореме Борсука (^{7}), на n-мерной сфере не может существовать n-мерного векторного поля, удовлетворяющего свойствам а) — в) *.

Мы пришли к противоречию. Лемма доказана. Из леммы теорема получается просто. Пусть L_n — некоторое линейное подпространство. Рассмотрим минимальное подпространство R_N такое, что оно содержит подпространство L^*_{n+1} теоремы и данное подпространство L_n. Пусть U_N означает сечение единичной сферы U подпространством R_N.

Согласно лемме найдется точка $x_0 \in \alpha\bar{U}_{n+1} \subseteq F_{n+1} \subseteq F$ такая, что для любого $\varepsilon > 0$ $(1 + \varepsilon)\,x_0 + L_n \cap \alpha\,U_N = 0$ и, следовательно,

$$(1 + \varepsilon)\,x_0 + L_n \cap \alpha U = 0. \qquad (3)$$

Легко понять, что соотношение (3) означает, что $\rho(x_0, L_n) \geqslant \dfrac{\alpha}{1 + \varepsilon}$.

Ввиду произвольности ε и L_n получаем то, что требовалось в теореме.

3. Выведем теперь соотношение (I). Пусть $f_0(x)$ означает функцию из F_r, для которой $f_0^{(r)}(x) = \operatorname{sgn}\sin nx$. Функция $f_0(x)$ обладает следующими свойствами:

а) $\max\limits_{x \in [0,\, 2\pi]} |f_0(x)| = \dfrac{4}{\pi n^r} \sum\limits_{m=0}^{\infty} \dfrac{(-1)^{m(r+1)}}{(2m+1)^{r+1}}$;

б) $f_0(x)$ принимает свое максимальное значение с чередующимися знаками в $2n$ последовательных точках интервала $[0, 2\pi)$: $x_k = \dfrac{k\pi}{n} + \dfrac{\pi\varepsilon}{2}$ $(k = 0, 1, \ldots, 2n - 1)$. $\varepsilon = 1$, если r четное, и $\varepsilon = 0$, если r нечетное. Обозначим через Δ_k интервал $k\pi \leqslant x \leqslant (k+1)\pi$, $k = 0, 1, \ldots, 2n - 1$. Рассмотрим $2n$ кусочно-постоянных функций: $\varphi_k(x) = 1$, если $x \in \Delta_k$; $\varphi_k(x) = 0$, если $x \bar{\in} \Delta_k$. Пусть L^*_{2n-1} означает $(2n-1)$-мерное пространство функций $f(x)$, для которых $f^{(r)}(x) = \sum\limits_{k=0}^{2n-1} c_k \varphi_k(x)$, $\sum\limits_{k=0}^{2n-1} c_k = 0$. Пока-

---

* Отметим, что теорема Борсука может быть легко выведена из известной теоремы Люстерника — Шнирельмана о покрытии сфер, как это и сделано в (^{8}), стр. 107.

жем, что *для всякой функции* $f(x) \in \overset{*}{L}_{2n-1}$, *для которой* $|f^{(r)}(x)| \leqslant 1$, $0 \leqslant x \leqslant 2\pi$, *и на некотором* Δ_k $|f^{(r)}(x)| = 1$, *выполняется неравенство*

$$\max_{x \in [0,2\pi]} |f(x)| \geqslant \max_{x \in [0,2\pi]} |f_0(x)|. \tag{4}$$

Соотношения (I) выводятся автоматически из (4) и теоремы.

Предположим, не ограничивая общности, что $f^{(r)}(x) = +1$ для $x \in \Delta_0$. Разобьем функцию $f(x)$ на две $f(x) = f_0(x) + f_1(x)$.

Допустим, что для некоторой функции $f(x)$ выполняется неравенство, обратное (4). Тогда функция $f_1(x)$ будет в точках x_k иметь $2n$ перемен знаков. Применив $r-1$ раз теорему Лагранжа, получим, что функция $f^{(r-1)}(x)$ имеет также $2n$ перемен знаков, чего не может быть, так как она кусочно-линейна на $2n-1$ отрезках Δ_k, $k = 1, 2, \ldots, 2n-1$, и постоянна на Δ_0.

Равенства (II) и (III) можно получить, основываясь на аналогичных рассуждениях.

4. Действительный функционал $F(f)$ на множестве A из банахова пространства R назовем удовлетворяющим условию Гельдера с показателем β, $0 < \beta \leqslant 1$, если $|F(f) - F(f')| \leqslant \|f - f'\|^{\beta}$. Через F_{β}^{A} обозначим множество всех таких функционалов.

В частности, $F_{\beta}^{[a,b]}$ означает множество функций на отрезке $[a, b]$, удовлетворяющих обычному условию Гельдера

$$|f(x) - f(x')| \leqslant |x - x'|^{\beta}.$$

$F_{\beta}^{E_s}$ — множество функционалов, удовлетворяющих условию Гельдера с показателем β над s-мерным кубом $E_s : |x_k| \leqslant {}^1/_2$, $k = 1, 2, \ldots, s$, с метрикой

$$\|x - x'\| = \max_{1 \leqslant k \leqslant s} |x_k - x'_k|.$$

$F_{\beta}^{\widetilde{F}_1^{[a,b]}}$ — множество функционалов, удовлетворяющих условию Гельдера с показателем β над пространством $\widetilde{F}_1^{[a,b]}$ функций $f(x)$, удовлетворяющих на $[a, b]$ условию Липшица ($\beta = 1$) с $f(a) = 0$.

Наконец, пусть $F_q^{E_s}$ означает множество функций $f(x_1, \ldots, x_s)$ s переменных гладкости q в смысле (⁹) (стр. 32).

Имеют место следующие соотношения ($f(n) \asymp g(n)$ для положительных функций f и g от n означает, что при $n \to \infty$ $f = O(g)$ и $g = O(f)$):

а) $d_n(F_{\beta}^{[a,b]}) = \left(\dfrac{b-a}{2n}\right)^{\beta}$; б) $d_n(F_{\beta}^{E_s}) = \left(\dfrac{1}{2[n]^{1/s}}\right)^{\beta}$;

в) $d_n(F_q^{E_s}) \asymp \dfrac{1}{n^{q/s}}$; г) $d_n(F_{\beta}^{\widetilde{F}_1^{[a,b]}}) = \left\{\dfrac{(b-a)}{2([\log_2 n] + 1)}\right\}^{\beta}$.

Соотношение в) является обобщением соотношения $d_n(F_q^{E_1}) \asymp 1/n^q$, полученного С. Б. Стечкиным (¹⁰).

В заключение приношу глубокую благодарность А. Н. Колмогорову за внимание к этой работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Kolmogoroff, Ann. of Math., 37, № 1, 107 (1936). [2] J. Favard, Bull. Sci. Math., 61, 243 (1937). [3] Н. И. Ахиезер, М. Г. Крейн, ДАН, 15, № 2, 107 (1937). [4] Н. И. Ахиезер, ДАН, 18, № 4—5, 241 (1938). [5] М. Г. Крейн, ДАН, 18, № 4—5, 245 (1938). [6] К. И. Бабенко, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, № 5 (1958). [7] K. Borsuk, Fund. Math., 20, 177 (1933). [8] М. А. Красносельский, Топологические методы..., М., 1956. [9] А. Н. Колмогоров, В. М. Тихомиров, Усп. матем. наук, 14, № 2 (86), 3 (1959). [10] С. Б. Стечкин, Усп. матем. наук, 9, № 1 (59), 133 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МАТЕМАТИКА

А. ЧИФЛИГУ, В. Н. МАСЛЕННИКОВА и Л. И. КАМЫНИН

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ФУРЬЕ К РЕШЕНИЮ ПЕРВОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ КВАЗИЛИНЕЙНОГО ПАРАБОЛИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 10 IX 1959)

В заметке рассматривается параболическое уравнение с нелинейностью вида

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[p(x)\frac{\partial u}{\partial x}\right] - q(x)u + \mu f(x, t, u(x, t)). \tag{1}$$

Предполагаем, что на отрезке $[0, l]$ $p(x)$ дважды непрерывно дифференцируема, а $q(x)$ непрерывно дифференцируема, причем $p(x) \geqslant p_0 > 0$. Предполагается, что $f(x, t, u)$ непрерывна вместе со своими производными $\partial f/\partial x$, $\partial f/\partial u$, $\partial^2 f/\partial x^2$, $\partial^2 f/\partial x\,\partial u$ и $\partial^2 f/\partial u^2$ по всем своим аргументам в области $(0 \leqslant x \leqslant l,\ 0 \leqslant t \leqslant T,\ |u| < \infty)$, причем для $0 \leqslant x \leqslant l$, $0 \leqslant t \leqslant T$ и $|u| \leqslant K$ справедливы неравенства

$$|\partial^k f/\partial x^m \partial u^n| \leqslant F(T)\varphi(K), \quad k = 0,\ 1,\ 2, \quad m + n = k, \tag{2}$$

где $F(T)$ и $\varphi(K)$ — неотрицательные, неубывающие функции своих аргументов, определенные для всех положительных T и K и конечные при конечных T и K. Кроме того, пусть $f(x, t, u)$ удовлетворяет

$$f(0, t, u) = f(l, t, u) = 0. \tag{3}$$

Первая краевая задача для несамосопряженного параболического уравнения с коэффициентами, зависящими от u, рассматривалась рядом авторов (5-8). Целью нашей заметки является применение метода Фурье и метода Шаудера к решению поставленной задачи. В результате применения метода Фурье задача сводится к бесконечной системе нелинейных интегральных уравнений, решение которой получено методом Шаудера (метод неподвижной точки). Вводятся два определения обобщенных решений, для доказательства существования и единственности которых требуются меньшие ограничения на начальные данные, чем для классических решений.

Сначала рассмотрим классическую постановку I краевой задачи для уравнения (1), состоящую в определении непрерывного вместе с производными $\partial u/\partial x$, $\partial u/\partial t$, $\partial^2 u/\partial x^2$ решения $u(x, t)$ в замкнутой области G $(0 \leqslant x \leqslant l, 0 \leqslant t \leqslant T)$, удовлетворяющего начальному условию

$$u(x, 0) = g(x) \tag{4}$$

и граничным условиям

$$u(0, t) = u(l, t) = 0. \tag{5}$$

Методом Фурье решение I краевой задачи (1), (4), (5) ищется в виде

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) X_n(x), \tag{6}$$

что сводит задачу (1), (4), (5) к исследованию бесконечной системы нелинейных интегральных уравнений

$$A_n(t) = c_n e^{-\lambda_n t} + \mu \int_0^t \int_0^l e^{-\lambda_n (t-\tau)} f\left(x, \tau, \sum_{k=1}^{\infty} A_k(\tau) X_k(x)\right) X_n(x)\, d\tau\, dx, \tag{7}$$

= 1,2, …, где $X_n(x)$ — полная ортонормированная система собственных нкций задачи Штурма — Лиувилля

$$L(X) + \lambda X = 0; \tag{8}$$

$$X(0) = X(l) = 0; \tag{9}$$

$$L(X) \equiv \frac{d}{dx}\left[p(x)\,\frac{dX(x)}{dx}\right] - q(x)\,X(x); \tag{10}$$

$$c_n = \int\limits_0^l g(x)\,X_n(x)\,dx. \tag{11}$$

В дальнейшем используются известные (^{1}) свойства собственных функий $X_n(x)$ и собственных значений λ_n задачи Штурма — Лиувилля (8), (9).

Лемма 1. *Если $f(x, t, u)$ удовлетворяет* (2), (3), *$u(x, t)$ измерима t и непрерывна вместе с $\partial u/\partial x$ по x, причем в G удовлетворяет нерановнствам*

$$|u(x, t)| \leqslant K; \tag{12}$$

$$|\partial u(x, t)/\partial x| \leqslant K; \tag{13}$$

$$|\partial u(x + \Delta x, t)/\partial x - \partial u(x, t)/\partial x| \leqslant K\,|\Delta x|, \tag{14}$$

о коэффициенты Фурье $f(x, t, u(x, t))$ по системе $X_n(x)$ удовлетворят неравенству

$$|b_n(t)| \leqslant D/\lambda_n, \tag{15}$$

де постоянная D зависит от $p(x)$, $p'(x)$, $q(x)$, K, T.

Исследование системы (7) проводится по схеме работы (^{2}) одного из второв следующим образом. Рассматривается неметризуемое полное лиейное топологическое пространство $C^{(1)}$ функций $u(x, t)$, удовлетворяющих (5), непрерывных по x и t в области G, имеющих частные производные $\partial u/\partial x$, непрерывные по x и измеримые по t, с топологией, заанной операцией предельного перехода

$$\lim_{k\to\infty}\ \sup_{(x,\,t)\in G} |u(x, t) - u_k(x, t)| = 0, \tag{16}$$

$$\lim_{k\to\infty}\ \sup_{0\leqslant x\leqslant l} |\partial u(x, t)/\partial x - \partial u_k(x, t)/\partial x| = 0 \tag{17}$$

при любом фиксированном t из $[0, T]$). В $C^{(1)}$ рассматривается замкутое выпуклое множество $C_k^{(1)}$ элементов из $C^{(1)}$, удовлетворяющих (12), 13) и (14), где K — постоянная. На $C_k^{(1)}$ определяется нелинейный операор A $(v = Au)$ таким образом, что, если $u \in C_k^{(1)}$ и задано с помощью (6), то

$$v(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n(t)\,X_n(x),$$

де $B_n(t)$ определяется с помощью $u(x, t)$ из

$$B_n(t) = c_n e^{-\lambda_n t} + \mu \int\limits_0^t\!\!\int\limits_0^l e^{-\lambda_n (t-\tau)}\, f(x, \tau, u(x, \tau))\,X_n(x)\,d\tau\,dx, \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Область значений оператора A лежит при этом в $C^{(1)}$.

Теорема 1. *При достаточно малом μ оператор A переводит выуклое в $C^{(1)}$ множество $C_k^{(1)}$ в свою компактную часть.*

Теорема 2. *Если $f(x, t, u)$ удовлетворяет* (2), (3), *то при μ досаточно малом существует по крайней мере одна инвариантная точка тображения $v = Au$.*

Теорема 3. *Бесконечная система* (7) *имеет единственное решение $_n(t)$, $n = 1, 2, \ldots$, в классе непрерывных функций, удовлетворяющих словиям $|A_n(t)| \leqslant Aa_n$, где $\sum\limits_{n=1} a_n < \infty$, если $f(x, t, u)$ непрерывна по x, и удовлетворяет условию Липшица по u.*

Теорема 4. *Если* $p(x)$, $q(x)$, $f(x, t, u)$ *удовлетворяют сформул* *рованным в начале заметки требованиям;* $g(x)$ *трижды непрерывно ди* *ференцируема и удовлетворяет условиям* (9) *и* $L(g) = 0$ *при* $x = 0$ *и* $x =$ *то при достаточно малом* μ *в* G *существует единственное классическ* *решение* I *краевой задачи* (1), (4), (5), *представимое в виде* (6).

Замечание. Поскольку мы не накладываем никаких ограничени на характер поведения $\partial f/\partial u$, то неудивительно (см. (^{3})), что существ вание и единственность классического решения I краевой задачи (1), (4 (5) доказаны при малых μ.

Теорема 5 (корректности). *Классические решения* $u_1(x, t)$, $u_2(x,$ I *краевой задачи для уравнения* (1), *удовлетворяющие* (5), (12) *и начальны* *условиям*

$$u_1(x, 0) = g_1(x);$$ (1

$$u_2(x, 0) = g_2(x)$$ (1

при достаточно малом μ *будут по модулю как угодно мало отличат* *в* G, *если* $|g_1(x) - g_2(x)|$, $|g_1'(x) - g_2'(x)|$ *достаточно малы для всех* *на* $[0, l]$.

Теорема 6. *Если* $u_1(x, t)$, $u_2(x, t)$ — *классические в* G *решени* I *краевой задачи* (1), (5), *представимые в виде* (6), *удовлетворяющие* (12) *начальным условиям* (19), (20), *то для* $0 \leqslant t \leqslant T$

$$\int_0^l [u_1(x, t) - u_2(x, t)]^2\, dx \leqslant A \int_0^l [g_1(x) - g_2(x)]^2\, dx,$$ (20

где постоянная A *зависит только от* K *и* T.

Определение 1. Непрерывную функцию $u(x, t)$ назовем обо щенным решением I краевой задачи (1), (4), (5), если $u(x,$ является пределом равномерно сходящейся в G при $m \to \infty$ последова тельности классических решений $u_m(x, t)$, представимых в виде (6 уравнения (1) с граничными условиями (5) и начальными данными

$$u_m(x, 0) = g_m(x)$$ (21

такими, что $g_m(x)$ равномерно на $[0, l]$ сходится к $g(x)$.

Теорема 7. *Если* $g(x)$ *удовлетворяет* (9) *и имеет* $g'(x)$, $g''(x)$ *причем* $g''(x)$ *интегрируема с квадратом на* $[0, l]$, *то при* μ *достаточн* *малом существует по меньшей мере одно обобщенное в смысле определения* 1 *решение* $u(x, t)$ I *краевой задачи* (1), (4), (5).

Для доказательства теоремы 7 строится последовательность класси ческих решений $u_m(x, t)$ задачи (1), (5), удовлетворяющих начальны условиям (21), где

$$g_m(x) = \sum_{k=1}^{m} c_k X_k(x)$$

(c_k — коэффициенты Фурье $g(x)$ (11)). Классические решения ищутс в виде

$$u_m(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k^{(m)}(t)\, X_k(x),$$

что приводит к вопросу о существовании решения конечной систем нелинейных интегральных уравнений. Вводится линейное неметризуемо полное топологическое пространство R функций $u(x, t)$, заданных на G непрерывных по x, измеримых по t, удовлетворяющих (5) с топологией задаваемой предельным переходом

$$\lim_{k \to \infty} \sup_{0 \leqslant x \leqslant l} |u(x, t) - u_k(x, t)| = 0.$$

В R рассматривается компактное выпуклое множество D элементо u из R, удовлетворяющих (12) и $|u(x + \Delta x, t) - u(x, t)| \leqslant L |\Delta x|$. На ссматривается оператор A_m $(v = A_m u)$, задаваемый так, что если $u \in D$, полагаем $v(x, t) = \sum_{k=1}^{m} B_k^{(m)}(t)\, X_k(x)$, где $B_k^{(m)}(t)$ определяется с пощью $u(x, t)$ из

$$^{n)}(t) = c_k e^{-\lambda_k t} + \mu \int_0^t \int_0^l e^{-\lambda_k (t-\tau)} f(x, \tau, u(x, \tau))\, X_k(x)\, d\tau\, dx, \quad k = 1, 2, \ldots, m.$$

Доказательство существования решения уравнения $u = A_m u$ в полном нейном топологическом, но не метризуемом пространстве R сводится применению принципа Шаудера в полном линейном метрическом проранстве с помощью приема А. Н. Тихонова (⁴).

Теорема 8 (корректности обобщенного решения). *Если существует общенное в смысле определения* 1 *решение* I *краевой задачи* (1), (4), (5), *оно единственно в классе непрерывных на G функций, если начальная нкция непрерывна на* $[0, l]$ *и удовлетворяет* (9).

Теорема 9. *Если $u_1(x, t)$, $u_2(x, t)$ — обобщенные в смысле определния* 1 *решения* I *краевой задачи* (1), (5) *с начальными данными* (18), 9)), *то при μ достаточно малом $|u_1(x, t) - u_2(x, t)|$ будет как угодно ло в G, если $|g_1(x) - g_2(x)|$, $|g_1'(x) - g_2'(x)|$ достаточно малы для х x на* $[0, l]$.

Определение 2. Ограниченную функцию $u(x, t)$, для которой $^2(x, t)\, dx$ непрерывен по t на $[0, T]$, назовем обобщенным решеием в G I краевой задачи (1), (4), (5), если в G существует вномерно ограниченная последовательность классических, представимых виде (6) решений $u_m(x, t)$ I краевой задачи (1), (5) с начальными данми (21) такими, что $\lim\limits_{m\to\infty} \int_0^l [g(x) - g_m(x)]^2\, dx = 0$ и равномерно по

$$(0 \leqslant t \leqslant T) \quad \lim_{m\to\infty} \sup_{0 \leqslant t \leqslant T} \int_0^l [u(x, t) - u_m(x, t)]^2\, dx = 0.$$

Теорема 10. *Если существует обобщенное в смысле определения* 2 *шение $u(x, t)$ в G* I *краевой задачи* (1), (4), (5), *то оно единственно в ассе ограниченных функций $v(x, t)$, для которых $\int_0^l v^2(x, t)\, dx$ непрерын по t. Начальная функция $g(x)$ предполагается при этом непрерывной* [0, l] *и удовлетворяющей* (9).

Теорема 11. *Если $g(x)$ удовлетворяет* (9) *и непрерывно дифференируема, то при μ достаточно малом существует по крайней мере одно общенное в смысле определения* 2 *решение $u(x, t)$* I *краевой задачи* (1),), (5), *причем $|u(x, t)| \leqslant K$. Для этого обобщенного решения также меет место неравенство* (20).

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
10 IX 1959

Тиранский государственный университет
Тирана, Албания

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Г. Петровский, Лекции об уравнениях с частными производными, М., 53. [2] L. I. Kamynin, Bul. i Univ. shtet. te Tiranes, ser. shkencat natyror, № 1 959). [3] Ф. Трикоми, Лекции по уравнениям в частных производных, ИЛ, 1957. А. Н. Тихонов, Матем. сборн., **41**, в. 4 (1935), [5] M. Gevrey, J. Math. res et appl. (6), 9, 305 (1913). [6] О. А. Олейник, Т. Д. Вентцель, Матем. орн., **41** (83), № 1 (1957). [7] О. А. Ладыженская, ДАН, **107**, № 5 (1956). Т. Д. Вентцель, Матем. сборн., **41** (83), № 4 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МЕХАНИК

Д. Д. ИВЛЕВ

К ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНО ЗАТВЕРДЕВАЮЩИХ СРЕД

(Представлено академиком Л. И. Седовым 23 X 1959)

В работе (1) В. Прагер привлек внимание к новому разделу механик сплошной среды: к теории идеально затвердевающих сред. Модель Прагер несмотря на чрезвычайную идеализацию, позволяет подойти к изучени нового класса механических явлений и, являясь основой для дальнейши построений, заслуживает внимательного исследования.

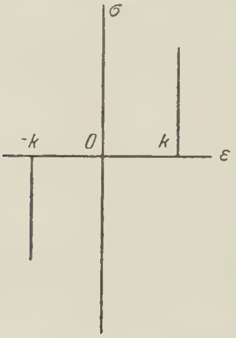


Рис. 1

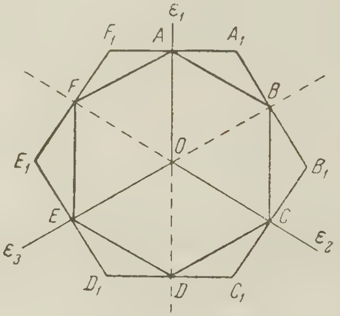


Рис. 2

В заметке рассматриваются некоторые вопросы теории идеально затвердевающих сред. Рассматриваемую среду будем полагать: 1) однородной 2) изотропной, 3) несжимаемой. Далее будем предполагать: 4) независимость поведения материала от перемены знака напряжений на обратный Наконец, предположим, что: 5) среда является идеально затвердевающей Поясним последнее. Представим элемент среды, находящийся под действием одноосного растяжения — сжатия. Будем предполагать, что зависимост $\sigma - \varepsilon$ имеет вид, изображенный на рис. 1, т. е. среда свободно деформируетс до тех пор, пока деформация (в общем случае некоторая комбинация деформаций) не достигнет некоторого предельного значения, которое обозначи через k.

Рассмотрим пространство главных деформаций, условие затвердевани интерпретируется в нем некоторой кривой, лежащей в девиаторной плоскости $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0$. На рис. 2 представлены шестиугольники $ABCDEF$ $A_1B_1C_1D_1E_1F_1$, между которыми лежат все возможные невогнутые кривы условия затвердевания. В дальнейшем будем рассматривать лишь невогнутые кривые условия затвердевания, причем условие затвердевания буде рассматривать в качестве потенциала затвердевания (2,3). Собственно, соображения о целесообразности подобных определений могут быть перенесены с несущественными оговорками из теории идеальной пластичности тесно связаны с соображениями единственности и экстремальности истинных процессов (4, 5).

Выделим из всех возможных невогнутых кривых затвердевания единственную, определяющую абсолютную экстремальность работы при заданных граничных условиях. Естественно ожидать, что такой кривой окажетс либо шестиугольник $ABCDEF$, либо шестиугольник $A_1B_1C_1D_1E_1F_1$. В ана огичной ситуации в теории идеальной пластичности (⁶) был взят шестиугольник $ABCDEF$. В данном случае также будем предполагать, что истинные процессы отличаются от всех возможных тем, что при заданном деформировании элемента тела требуют минимальной работы деформирования. Тогда в нашем случае истинное условие затвердевания интерпретируется шестиугольником $A_1B_1C_1D_1E_1F_1$.

Запишем уравнения сторон шестиугольника $A_1B_1C_1D_1E_1F_1$. Рассмотрим, например, сторону F_1A_1. Ее уравнение запишется в виде

$$\varepsilon_1-{}^1/_2\,\varepsilon_2-{}^1/_2\,\varepsilon_3=k, \quad \varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3=0. \tag{1}$$

Уравнение стороны A_1B_1 запишется в виде

$$-\varepsilon_2+{}^1/_2\,\varepsilon_3+{}^1/_2\,\varepsilon_1=k, \quad \varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3=0. \tag{2}$$

В этом случае, очевидно, наибольшая свобода напряженного состояния соответствует вершинам шестиугольника $A_1B_1C_1D_1E_1F_1$, для вершины A_1 будем иметь

$$\varepsilon_1=-\varepsilon_2={}^2/_3\,k, \quad \varepsilon_3=0. \tag{3}$$

В случае плоского деформированного состояния, направляя ось z вдоль оси бесконечно длинного цилиндрического тела, предположим, что ось z совпадает с третьим главным направлением деформации. Тогда

$$\varepsilon_z=\varepsilon_3=\varepsilon_{xz}=\varepsilon_{yz}=\tau_{xz}=\tau_{yz}=0$$

и все компоненты зависят лишь от координат x, y.

Рассматривая условия (1) и (2), легко убедиться, что случай плоского деформированного состояния может соответствовать лишь вершинам шестиугольника $A_1B_1C_1D_1E_1F_1$. В нашем случае следует рассмотреть вершину A_1 или D_1. Условие (3) запишется в виде

$$(\varepsilon_x-\varepsilon_y)^2+4\varepsilon_{xy}^2=4\varkappa^2 \quad \left(\varkappa^2=\frac{4k^2}{9}\right). \tag{4}$$

Условию (4) удовлетворим, полагая

$$\varepsilon_x=-\varepsilon_y=\varkappa\cos 2\theta, \quad \varepsilon_{xy}=\varkappa\sin 2\theta. \tag{5}$$

Подставляя выражения (5) в условия совместности деформаций

$$\begin{gathered}\frac{\partial q}{\partial x}+\frac{\partial\varepsilon_{xy}}{\partial x}-\frac{\partial\varepsilon_x}{\partial y}=0,\\ \frac{\partial q}{\partial y}+\frac{\partial\varepsilon_y}{\partial x}-\frac{\partial\varepsilon_{xy}}{\partial y}=0,\end{gathered} \tag{6}$$

где

$$q=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial x}\right), \quad \varepsilon_x=\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \varepsilon_y=\frac{\partial v}{\partial y}, \quad \varepsilon_{xy}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right),$$

получим систему двух уравнений гиперболического типа, характеристики которой запишутся в виде

$$dy-\operatorname{tg}\theta\,dx=0, \quad dy+\operatorname{ctg}\theta\,dx=0. \tag{7}$$

Вдоль характеристик имеют место соотношения

$$dq\mp\varkappa\,d\theta=0. \tag{8}$$

Перейдем к уравнениям для напряжений. Дифференцируя соотношение (4), найдем

$$\begin{gathered}ds_x=d\,(\sigma_x-\sigma)=2\,d\mu\,(\varepsilon_x-\varepsilon_y)=4\,d\mu\,\varkappa\cos 2\theta,\\ ds_y=d\,(\sigma_y-\sigma)=2\,d\mu\,(\varepsilon_y-\varepsilon_x)=-4\,d\mu\,\varkappa\cos 2\theta,\\ 2\,d\tau_{xy}=8\,d\mu\,\varepsilon_{xy}=8\,d\mu\sin 2\theta,\end{gathered} \tag{9}$$

где $\sigma={}^1/_3\,(\sigma_x+\sigma_y+\sigma_z)$.

Из (9) получим $\sigma_z = {}^1/_2(\sigma_x + \sigma_y)$. Уравнения равновесия запишем в вид

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x} + \frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{xy}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial s_y}{\partial y} = 0. \qquad (10$$

Подставив в (10) выражения (9), получим систему двух уравнени гиперболического типа, характеристики которой совпадают с характеристиками (7). Вдоль характеристик имеют мест соотношения

$$d\sigma \mp \varkappa\, d\mu = 0. \qquad (11$$

Таблица 1

	$\vec{\xi}$	$\vec{\eta}$	$\vec{\zeta}$
x	l_1	m_1	n_1
y	l_2	m_2	n_2
z	l_3	m_3	n_3

Рассмотрим пространственное деформирование идеально затвердевающих сред. Ограничимся рассмотрением случая условия полного затвердевания (3), как обеспечивающего наибольшую свободу напряженного состояния Предположим, что направления главных скоростей деформаций ε_1, ε_2, ε_3, которые обозначим через $\vec{\xi}$, $\vec{\eta}$, $\vec{\zeta}$, образуют с осями x, y, z углы, косинусы которых приведены в табл. 1. В дальнейшем будем предполагать, что $l_i = \cos\varphi_i$, $m_i = \cos\psi_i$, $n_i = \cos\theta_i$ $(i = 1, 2, 3)$. Используя преобразование

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \varepsilon_1 l_1^2 + \varepsilon_2 m_1^2 + \varepsilon_3 n_1^2, \\ \varepsilon_{xy} &= \varepsilon_1 l_1 l_2 + \varepsilon_2 m_1 m_2 + \varepsilon_3 n_1 n_2, \end{aligned} \qquad \begin{pmatrix} x\,y\,z \\ 1\,2\,3 \end{pmatrix} \qquad (12)$$

учитывая выражение (3), получим

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= {}^2/_3\, k\,(\cos^2\varphi_1 - \cos^2\psi_1), \\ \varepsilon_{xy} &= {}^2/_3\, k\,(\cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \cos\psi_1\cos\psi_2). \end{aligned} \qquad \begin{pmatrix} x\,y\,z \\ 1\,2\,3 \end{pmatrix} \qquad (13)$$

Здесь и в дальнейшем символы (xyz), (123) означают, что невыписанные соотношения получаются круговой перестановкой индексов.

Условия совместности запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial\omega_z}{\partial x} - \frac{\partial\varepsilon_x}{\partial y} + \frac{\partial\varepsilon_{xy}}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial\omega_z}{\partial y} + \frac{\partial\varepsilon_y}{\partial x} - \frac{\partial\varepsilon_{xy}}{\partial y} &= 0, \end{aligned} \qquad (xyz) \qquad (14)$$

где

$$\omega_x = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y}\right), \quad \omega_y = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z}\right), \quad \omega_z = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x}\right).$$

Подставляя в 6 соотношений (14) выражения (13), присоединяя 3 соотношения, справедливые между косинусами l_i, m_i, получим систему 9 уравнений относительно 9 неизвестных: φ_i, ψ_i $(i = 1, 2, 3)$ и ω_x, ω_y, ω_z. Обозначая через $\chi(x, y, z)$ уравнение характеристических поверхностей этой системы уравнений, найдем, что характеристический определитель сведется к виду

$$\chi_x\chi_y\chi_z\,(\operatorname{grad}\chi\cdot\vec{\xi})\,(\operatorname{grad}\chi\cdot\vec{\eta})\,(\operatorname{grad}\chi\cdot\vec{\zeta}) = 0 \quad \left(\chi_x = \frac{\partial\chi}{\partial x}, \ldots\right). \qquad (15)$$

Таким образом, система уравнений, определяющая деформированное состояние, является кинематически определимой и принадлежит к гиперболическому типу. Характеристические поверхности ортогональны к направлениям главных скоростей деформации.

Обратимся к исследованию уравнений, определяющих поле напряжений. Записывая условие (3) в инвариантах, получим

$$
\begin{gathered}
\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 0, \\
\varepsilon_x\varepsilon_y + \varepsilon_y\varepsilon_z + \varepsilon_z\varepsilon_x - \varepsilon_{xy}^2 - \varepsilon_{yz}^2 - \varepsilon_{zx}^2 = -\varkappa^2, \qquad (16)\\
\varepsilon_x\varepsilon_y\varepsilon_z + 2\varepsilon_{xy}\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx} - \varepsilon_x\varepsilon_{yz}^2 - \varepsilon_y\varepsilon_{zx}^2 - \varepsilon_z\varepsilon_{xy}^2 = 0.
\end{gathered}
$$

Другими словами, условием полного затвердевания является обращение в нуль первого и третьего инвариантов тензора скоростей деформации, а также равенство второго инварианта некоторой постоянной.

Используя условие (16) в качестве потенциала затвердевания, получим

$$
\begin{gathered}
ds_x = d\lambda_1 + d\lambda_2\varepsilon_x + d\lambda_3(\varepsilon_y\varepsilon_z - \varepsilon_{yz}), \\
\qquad\qquad (xyz) \qquad (17)\\
d\tau_{xy} = d\lambda_2\varepsilon_{xy} + d\lambda_3(\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx} - \varepsilon_z\varepsilon_{xy}).
\end{gathered}
$$

Далее к 6 соотношениям (17) следует присоединить условие

$$s_x + s_y + s_z = 0. \qquad (18)$$

Уравнения равновесия запишем в виде

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x} + \frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{xz}}{\partial z} = 0 \quad (xyz). \qquad (19)$$

Система 10 уравнений (17), (18), (19) содержит 10 неизвестных: 7 компонент σ, $s_x, \ldots, \tau_{xy}, \ldots$ плюс 3 множителя $d\lambda_1$, $d\lambda_2$, $d\lambda_3$. Из (17) и (18) найдем, что $d\lambda_1 = {}^1/_3\,\varkappa^2\,d\lambda_3$, поэтому соотношения (17) можно переписать в виде

$$
\begin{gathered}
ds_x = d\lambda_2\varepsilon_x + d\lambda_3\left(\varepsilon_y\varepsilon_z - \varepsilon_{yz}^2 + \frac{\varkappa^2}{3}\right), \\
\qquad\qquad (xyz) \qquad (20)\\
d\tau_{xy} = d\lambda_2\varepsilon_{xy} + d\lambda_3(\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx} - \varepsilon_z\varepsilon_{xy}).
\end{gathered}
$$

Исключая из 6 уравнений (20) 2 неизвестных величины $d\lambda_2$, $d\lambda_3$, получим 4 уравнения

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{\Delta_1}\left[ds_x(\varepsilon_{xy}\varepsilon_{xz} - \varepsilon_x\varepsilon_{yz}) - d\tau_{yz}\left(\varepsilon_y\varepsilon_z - \varepsilon_{yz}^2 + \frac{\varkappa^2}{3}\right)\right] = \\
&= \frac{1}{\Delta_2}\left[ds_y(\varepsilon_{yz}\varepsilon_{xy} - \varepsilon_y\varepsilon_{zx}) - d\tau_{zx}\left(\varepsilon_x\varepsilon_z - \varepsilon_{xz}^2 + \frac{\varkappa^2}{3}\right)\right] = \\
&= \frac{1}{\Delta_3}\left[ds_z(\varepsilon_{xz}\varepsilon_{yz} - \varepsilon_z\varepsilon_{xy}) - d\tau_{xy}\left(\varepsilon_x\varepsilon_y - \varepsilon_{xy}^2 + \frac{\varkappa^2}{3}\right)\right],
\end{aligned}
\qquad (21)
$$

$$\frac{1}{\Delta_1}[ds_x\varepsilon_{yz} - d\tau_{yz}\varepsilon_x] = \frac{1}{\Delta_2}[ds_y\varepsilon_{xz} - d\tau_{xz}\varepsilon_y] = \frac{1}{\Delta_3}[ds_z\varepsilon_{xy} - d\tau_{xy}\varepsilon_z],$$

где

$$
\begin{gathered}
\Delta_1 = \varepsilon_x(\varepsilon_{xy}\varepsilon_{xz} - \varepsilon_x\varepsilon_{yz}) - \varepsilon_{yz}\left(\varepsilon_y\varepsilon_z - \varepsilon_{yz}^2 + \frac{\varkappa^3}{3}\right), \\
(xyz), \ (1\ 2\ 3).
\end{gathered}
$$

Система 7 уравнений (19), (20) относительно 7 неизвестных компонент напряжения принадлежит к гиперболическому типу, причем ее характеристические поверхности совпадают с характеристическими поверхностями уравнений, определяющих поле скоростей деформаций.

Поступило
19 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Prager, Trans. Soc. Rheology, 1, 169 (1957). [2] W. Prager, J. Appl. Mech., 20, № 3, 317 (1953). [3] W. Koiter, Quart. Appl. Math., 11, 350 (1953). [4] W. Prager, Ph. Hodge, Theory of Perfectly Plastic Solids, N. Y.— London, 1951. [5] R. Hill, J. Mech. Phys. Solids, 4, № 4 (1956); 5, № 1,1 (1956). [6] Д. Д. Ивлев, Прикл. матем. и мех., 22, в. 6 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИКА

И. И. ОЛЬХОВСКИЙ

ОБОБЩЕННАЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 22 IX 1959)

1. В работе (^{1а}) мы предложили метод решения уравнений обобщенной дродинамики, в (^{1б}) рассмотрели вопрос о граничных условиях максвелвского типа. На основе этих работ в (^{1в}) была решена задача об ультразвувом интерферометре в 4-моментном приближении, т. е. без учета теплооводности. В настоящей работе мы даем обобщенную гидродинамичесю теорию ультразвукового интерферометра в 5-моментном приближении, е. в приближении, учитывающем теплопроводность газа и границы.

2. Рассмотрим одномерную модель интерферометра (^{1в}) с линеаризованми граничными условиями Максвелла. В этом случае поведение одномного газа подчинено следующим уравнениям (^{1г}):

$$\frac{\partial n'}{\partial t}+(C_e)_0\frac{\partial u'}{\partial x}=0,\quad \frac{\partial u'}{\partial t}+(C_e)_0\frac{\partial P'_{11}}{\partial x}=0,$$
$$\frac{\partial P'}{\partial t}+\frac{5}{3}(C_e)_0\frac{\partial u'}{\partial x}+\frac{1}{3}(C_e)_0\frac{\partial S'_1}{\partial x}=0,$$
$$\frac{\partial P'_{11}}{\partial t}+3(C_e)_0\frac{\partial u'}{\partial x}+\frac{3}{5}(C_e)_0\frac{\partial S'_1}{\partial x}=\frac{6}{\tau}(P'-P'_{11}),\qquad (1)$$
$$\frac{\partial S'_1}{\partial t}+2(C_e)_0\frac{\partial P'_{11}}{\partial x}+3(C_e)_0\frac{\partial P'}{\partial x}-5(C_e)_0\frac{\partial n'}{\partial x}=-\frac{4}{\tau}S'_1.$$

Граничными условиями к системе (1) возьмем условия на u' и S'_1 (^{1б}).

$$u'|_{x=0}=\frac{1}{(C_e)_0}\operatorname{Re}\dot{\xi}_0e^{i\omega t},\quad u'|_{x=a}=0;\qquad (2)$$

$$\pm S'_1+\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\frac{2s}{2-s}(3P'+P'_{11}-4n')\Big|_{x=0,\ a}=0,\qquad (3)$$

ω — действительная величина; s — часть атомов газа, отражающихся поверхности диффузно, а $(1-s)$ — отражающихся зеркально. (3) яется обобщенным граничным условием Смолуховско, которое приведено нами для случая границы — идеального проника тепла и $\sigma=1$ (σ — коэффициент аккомодации). Случай идеальо теплового изолятора получим из (3), полагая $s=0$.

3. Решение (1) будем искать в виде

$$n'=\operatorname{Re}[e^{i\omega t}n'(x)],\quad u'=\operatorname{Re}[e^{i\omega t}u'(x)],\ \ldots\qquad (4)$$

---

* Если перейти к классическому пределу $\left(S_1\to-2\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\right)$ и положить $P_{11}=P$, а из выражения, аналогичного (3), получим известное выражение для скачка theатуры на границе.

Тогда решения системы (1) будут иметь вид

$$x' = \beta_0 x;\ \beta_0 = \frac{\omega}{v_{\text{ад}}};\ v_{\text{ад}} = \sqrt{\frac{5}{3}}\,(C_e)_0;\ r = \frac{1}{2\pi\varepsilon};\ \varepsilon = \nu\frac{\mu}{p};$$

μ — коэффициент вязкости газа; $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$;

$$y_j = \sum_{j'=1}^{4} C_{j'} A_{1j}(K_{j'})\, e^{iK_{j'}x'},$$

где $K_{j'}$ — корни характеристического детерминанта (5) ($^{1\text{г}}$); $A_{1j}(K_{j'})$ — ад
юнкты этого детерминанта, взятые при $K = K_{j'}$; $C_{j'}$ — постоянные, опр
деляемые из (2), (3).

Подставляя (6) в (2) и (3), получим систему линейных относительно
уравнений, из которых найдем $C_j = \frac{\dot{\xi}_0}{iv_{\text{ад}}}\frac{\alpha_{1j}}{d}$, где d — детерминант систем
α_{1j} — адъюнкты d. Таким образом, решение (1) совместно с (2) и (3) опр
делено. Например,

$$\Delta P_{11}(x') = \rho_0 v_{\text{ад}} \dot{\xi}_0 \sum_{j=1}^{4} \frac{-\alpha_{1j} K_j e^{iK_j x'}}{d};$$

(7) дает возможность определить реакцию на излучатель или рефлекто

4. Рассмотрим теперь необходимые условия образования стоячей волн
которые вытекают из очевидного требования

$$L_\alpha \gg a \gtrsim L_\beta,$$

где $L_\alpha = \frac{1}{\alpha}$; α — коэффициент затухания; L_β — длина волны с волнов
числом β. Заметим, что решение характеристического уравнения системы
удовлетворяет (8) лишь при $r \gg 1$ и $r \ll 1$; действительно ($^{1\text{г}}$),

$$\text{при}\ \ r \gg 1 \quad L_{\alpha_1} \gg L_{\beta_1} > L_{\beta_0} \gg L_{\alpha_2} \sim L_{\beta_2} \gg l,$$
$$\text{при}\ \ r \ll 1 \quad L_{\alpha_1} > L_{\alpha_2} > l \gg L_{\beta_1} > L_{\beta_0} > L_{\beta_2},$$

где величины с индексами 1, 2 относятся к звуковой и тепловой волн
соответственно; l — длина среднего свободного пробега. Таким образо
из (8), (9) следует, что областями образования стоячей вол
являются

$$\text{I.}\ r \gg 1,\ \ a \gg l. \qquad \text{II.}\ r \ll 1,\ \ a \lesssim l,$$

или (с учетом численного решения) ($^{1\text{г}}$)

$$\text{I.}\ r > 5,\ \ \frac{a}{l} > 10. \qquad \text{II.}\ r < 0{,}5,\ \ \frac{a}{l} \lesssim 1{,}5.$$

Приведем приближенное решение дисперсионного уравнения в этих об
стях ($^{1\text{г}}$):

$$\text{I.}\ \frac{\beta_1}{\beta_0} = 1 - 1{,}08\frac{1}{r^2},\quad \frac{\alpha_1}{\beta_0} = 0{,}7\frac{1}{r},\quad \frac{\beta_2}{\beta_0} = \frac{\sqrt{5}}{3} r^{1/2}\left(1 + \frac{1{,}05}{r}\right),$$

$$\frac{\alpha_2}{\beta_0} = \frac{\sqrt{5}}{3} r^{1/2}\left(1 - \frac{1{,}05}{r}\right).$$

$$\text{II.}\quad \frac{\beta_1}{\beta_0} = 0{,}61, \quad \frac{\alpha_1}{\beta_0} = (\alpha_l)_{1\infty}\frac{5}{16}\sqrt{\frac{10\pi}{3}}\,r, \quad \frac{\beta_2}{\beta_0} = 1{,}59,$$

$$\frac{\alpha_2}{\beta_0} = (\alpha_l)_{2\infty}\frac{5}{16}\sqrt{\frac{10\pi}{3}}\,r, (\alpha_l)_{1\infty} = 0{,}20, (\alpha_l)_{2\infty} = 0{,}35. \qquad (11')$$

Приведем очень простые формулы для затухания в области II:

$$\alpha_1 = \frac{(\alpha_l)_{1\infty}}{l}, \quad \alpha_2 = \frac{(\alpha_l)_{2\infty}}{l}. \qquad (11'')$$

5. Теперь проанализируем реакцию на отражатель в областях I и II. олагая в (7) $x = a$ и используя (11) с точностью до $\frac{1}{r}$ в области I и до r области II, получим соответственно:

$$\frac{\Delta P_{11}(a)}{\rho_0 v_{\text{ад}}\dot{\xi}_0} = \frac{s_1^2 + A_1/r^{1/2} + B_1/r}{(s_1^2 + A_1/r^{1/2} + B_2/r)\,\mathrm{sh}\,1 + (s_1^2\Delta_1 + B_3/r)\,\mathrm{ch}\,1}; \qquad (12_{\text{I}})$$

$$\frac{\Delta P_{11}(a)}{\rho_0 v_{\text{ад}}\dot{\xi}_0} = \frac{1}{d}\{(a_1 - ib_1r)\,\mathrm{sh}\,1 + (a_2 - ib_2r)\,\mathrm{ch}\,1 +$$

$$+ (a_3 - ib_3r)\,\mathrm{sh}\,2 + (a_4 - ib_4r)\,\mathrm{ch}\,2\}, \qquad (12_{\text{II}})$$

де $s_1 = \frac{s}{2-s}$, $\mathrm{sh}\,1 = \mathrm{sh}\,(ik_1a)$ (далее аналогично); $k_i = K_i\beta_0$,

$$A_1 = s_1\frac{5\sqrt{6\pi}}{8}(1+i), \quad B_1 = i\left(\frac{75\pi}{64} + \frac{9s_1^2}{5}\right), \quad B_2 = i\left(\frac{75\pi}{64} + \frac{9s_1^2}{10}\right),$$

$$\Delta_1 = \frac{2}{\sqrt{5}}(1+i)\frac{1}{r^{1/2}}, \quad B_3 = s_1 i\sqrt{\frac{15\pi}{8}},$$

$$a_1 = 0{,}37 + 0{,}58s_1^2, \quad a_2 = 0{,}94s_1, \quad a_3 = 1{,}45 + 0{,}41s_1^2, \quad a_4 = 1{,}59s_1,$$

$$b_1 = 0{,}45 + 1{,}05s_1^2, \quad b_2 = 1{,}42s_1, \quad b_3 = 2{,}35 + 0{,}97s_1^2, \quad b_4 = 3{,}21s_1,$$

$$d = (a_5 - ib_5r)\,\mathrm{sh}\,1\cdot\mathrm{sh}\,2 + (a_6 - ib_6r)\,\mathrm{sh}\,2\cdot\mathrm{ch}\,1 +$$

$$+ (a_7 - ib_7r)\,\mathrm{sh}\,1\cdot\mathrm{ch}\,2 + (a_8 - ib_8r)(\mathrm{ch}\,1\cdot\mathrm{ch}\,2 - 1),$$

$$a_5 = 1{,}45 + 0{,}46s_1^2, \quad a_6 = 1{,}39s_1, \quad a_7 = 1{,}01s_1, \quad a_8 = 0{,}44s_1^2,$$

$$b_5 = 2{,}54 + 0{,}99s_1^2, \quad b_6 = 2{,}44s_1, \quad b_7 = 2{,}34s_1, \quad b_8 = 1{,}02s_1^2.$$

Из (12) можно определить максимумы реакции на отражатель. В слу-ае I, полагая $\beta_1a = \pi n_{\max}$ ($n_{\max} = 1, 2, \ldots$) и пренебрегая величинами $\frac{1}{r}$, $(\alpha_1a)^3$, получим из (12) известный результат $(^{3-6})$

$$\Delta P_{11}(a)_{\max} = \rho_0 v_{\text{ад}}\dot{\xi}_0\frac{1}{\alpha_1a + \Delta_1}. \qquad (13_{\text{I}})$$

В области II для изолятора ($s_1 = 0$) получаем систему максимумов, пределяемых множителями $\frac{1}{\alpha_1a}$, $\frac{1}{\alpha_2a}$; положение максимумов находится з условий $\beta_1a = \pi n_{1\max}$, $\beta_2a = \pi n_{2\max}$ ($n_{1\max}$, $n_{2\max}$ — целые числа).

В области II при $s \neq 0$ максимум может наступить лишь за счет совпа-ения (с некоторой точностью) положительных и отрицательных максиму-ов $\cos\beta_1a$ и $\cos\beta_2a$. Это приближенно сводится к требованию

$$\cos\delta_1 = \cos\delta_2 = 1 - \delta, \quad \sin\delta_1 = -\sin\delta_2 = \gamma, \quad |\delta|, |\gamma| \ll 1, \qquad (14)$$

где $\delta_1 = 1{,}38\,\pi x$, $\delta_2 = 0{,}62\pi x$; $\beta_2a = \pi x$, $\beta_1a = 0{,}38\,\pi x$.

Из (14) определим положение максимумов реакции: $x_{\max} = 3, 6, 1$ 13, 16* и т. д. В точках $x_{\max}$, пренебрегая членами второго порядка $\alpha_1 a$, $\alpha_2 a$, r, δ, γ, из (12_{II}) получим:

$$\frac{\Delta P_{11}\,(a)_{\max}}{\rho_0 v_{\text{ад}} \dot{\xi}_0} = \frac{s_1 + [-c_1\delta + \alpha'_{12} a] + i\,[c_2\delta^{1/2} - c_3 r]}{s_1\alpha_{12} a + [-\delta s_1 \alpha_{12} a + c_4\gamma r - c_5\delta] + i\,[\gamma\alpha''_{12} a + \delta c_6 r + c_7\gamma]}, \qquad (1$$

$$c_1 = 0{,}63 s_1, \quad c_2 = 0{,}80 + 0{,}23 s_1^2, \quad c_3 = 1{,}83 s_1, \quad c_4 = 0{,}92 s_1, \quad c_5 = 0{,}17 s_1$$

$$c_6 = 0{,}40 s_1^2, \quad c_7 = 0{,}40 s_1,$$
$$\alpha_{12} = 0{,}55\alpha_2 + 0{,}40\alpha_1,$$

$$\alpha'_{12} = (0{,}15 + 0{,}23 s_1^2)\,\alpha_1 + (0{,}57 + 0{,}16 s_1^2)\,\alpha$$

$$\alpha''_{12} = (0{,}57 + 0{,}18 s_1^2)\,\alpha_2 + s_1^2 0{,}17\alpha_1.$$

Из (15), требуя $r \ll \alpha/l$, получим:

$$\frac{\Delta P_{11}\,(a)_{\max}}{\rho_0 v_{\text{ад}} \dot{\xi}_0} = \frac{s_1 + [-c_1\delta + \alpha'_{12} a] + i\delta^{1/2} c_2}{\alpha a + \Delta_2}, \quad (16$$

$$\alpha = s_1(1 - \delta)\,\alpha_{12} + i\gamma\alpha''_{12};$$
$$\Delta_2 = -c_5\delta + i c_7\gamma.$$

Для не слишком малых a/l основны членом в (16) является

$$\Delta P_{11}\,(a)_{\max} = \rho_0 v_{\text{ад}} \dot{\xi}_0 / \alpha_{12} a. \qquad (17$$

Из (14) и (17) следует, что в области $r < 0{,}5$, $r \ll a/l$ максимум реакции наступает в точках $\beta_1 a = 0{,}38\,\pi x_{\max}$, причем величина максимума определяется затуханием как звуковой, так и тепловой волн.

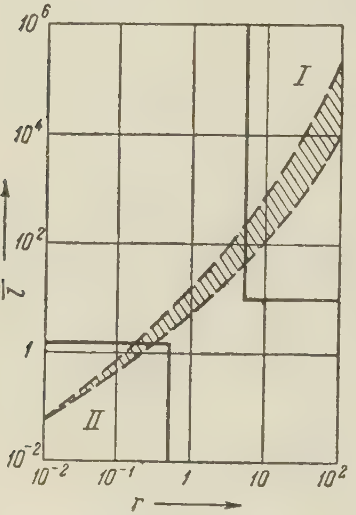


Рис. 1. Области существования стоячей волны. Заштрихованная область измерений в ([4])

Таким образом, для пересчета величины β_1/β_0, рассчитанной по обычной формуле $\beta_1/\beta_0 = \frac{L_{\text{ад}}}{2a} n_{1\max}$, следует учесть, что

$$0{,}38 x_{\max} / n_{1\max} \simeq 1{,}2 \qquad (18)$$

Из (16) можно получить критерий исчезновения стоячей волны

$$a/l \lesssim 0{,}1 s_1. \qquad (19)$$

Сопоставление (10′), (19) и (18) с экспериментом дано соответственно на рис. 1 и 2.

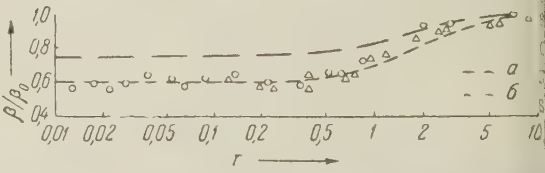


Рис. 2. Дисперсия в аргоне. *а* — 6-моментное приближение, *б* — 4-моментное приближение, точки — эксперимент ([4]) (до $r \leqslant 0{,}5$ пересчитан по ([19])

В заключение приношу глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за ценные замечания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. И. Ольховский, а) ДАН, **126**, № 4, 748 (1959); б) ДАН, **123**, № 2, 262 (1958); в) ДАН, **123**, № 5, 821 (1958); г) Научн. докл. высш. школы, сер. физ.-матем. наук, № 4, 143, 181 (1958). [2] J. C. Hubbard, Phys. Rev., **38**, 5, 1011 (1931). [3] K. F. Herzfeld, Phys. Rev., I, **53** (1938). [4] Б. П. Константинов, ЖТФ, **9**, в. 3, 226 (1939). [5] R. S. Alleman, Phys. Rev., I, **55** (1939). [6] E. Meyer, G. Sessler, Zs. f. Phys., **149**, 15 (1957).

---

* Мы опустили $x_{\max} = 7$, дающую максимум, равный $(\Delta P_{11})_{x_{\max}} = 6$.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИКА

Г. В. СПИВАК, И. А. ПРЯМКОВА и В. Н. ЛЕПЕШИНСКАЯ

ЭЛЕКТРОННООПТИЧЕСКОЕ НАБЛЮДЕНИЕ «ПОЛЕЙ ПЯТЕН» НА ЭМИТИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 22 IX 1959)

Закономерности термо-, фото-, авто-, вторичной электронной эмиссии и оверхностной ионизации обычно связываются с представлением о наличии бластей с различной работой выхода электронов. Между отдельными уча-тками поверхности возникает контактная разность потенциалов («поле ятен»). При достаточно большом числе неоднородностей и заметной разнице локальной работе выхода взаимодействие между полями пятен становит-я сравнимым с внешним полем (1). Представление о полях пятен является ипотезой, хотя и весьма вероятной *.

Целью данной работы было прямое наблюдение полей пятен в электрон-ом зеркале, которое дает форму и расположение пятен, устанавливает их вязь с кристаллической структурой и, что весьма существенно, с темпера-урой эмитера. Было использовано зеркало, ранее примененное нами изучению доменов ферромагнетиков и сегнетоэлектриков (2).

Изображения, формируемые эмиссионным микроскопом и микропроек-ором, модулируются также полями пятен. Однако применение электронного еркала является более целесообразным, так как: 1) внешний электронный учок почти равномерно облучает поверхность; 2) температура объекта про-звольна; 3) электроны движутся от объекта с нулевой скоростью; 4) кон-раст дополнительно усиливается, ибо тангенциальная составляющая поля ятна действует дважды (при прямом и обратном движении электрона). Мини-альный, ожидаемый на реальных катодах, порядок контактного потенциала ,01—0,1 в вполне доступен наблюдению методом электронного зеркала.

Интерес к электроннооптическому наблюдению полей пятен вызывается широким кругом явлений, приписываемых их влиянию. Отметим некоторые из них. Наличие локальных покрытий изменяет работу выхода электронов. Процессы активации и дезактивации оксидного катода связаны с измене-ием контактных полей (4). На микровыступах металлического и сложных митеров (например оксидного и фотокатодов) внешнее поле уменьшает ра-боту выхода. Взаимодействие контактных полей возникших эмиссионных центров ведет к аномальному эффекту Шоттки. Характеристики электро-вакуумных приборов при переходе от отрицательных напряжений к поло-жительным (из-за неоднородности работы выхода) не имеют резкого излома 5,6) (заметного в полулогарифмическом масштабе). Влияние на константу A и работу выхода φ в уравнении эмиссии приписывается местным микро-полям (7). Поверхностная ионизация на накаленных объектах идет преиму-щественно в местах с большей работой выхода (8). Надежно установлено от-ступление от максвелловского распределения, проявляющееся в недостатке медленных термоэлектронов у торированного катода (9). Это отступление приписывается эффекту полей пятен (1), что, однако, встречает возражения[*]. У кривых «задержки» вторичных и фото-электронов насыщение тока часто наблюдается при потенциале коллектора на десятки вольт более положительном, чем у эмитера (10). Эти электроны получили наименование «электронов с недостаточными энергиями». Для них даже находится (при ускоряющих потенциалах до точки насыщения) функция распределения. Данные настоящей работы, согласующиеся с (11, 12), приводят к тому, что этот эффект имитирован полями пятен. Преодоление тормозящего эффекта полей пятен и вызывает необходимость для насыщения приложения положительных потенциалов. В эмиссионных электроннооптических системах поля пятен участвуют в формировании контраста изображения. Наличие тангенциальной составляющей поля пятен снижает разрешение микропроектора. Поле пятен, действующее на траектории электрона, также влияет на структуру пучка в электронной пушке. Влияние поля пятен на эмиссионные токи и на электроннооптические изображения существенно различно. Следует ожидать, что токи с гладких эмитеров модулируются нормальной составляющей контактного поля $E_{z\text{к}}$. Контактное поле $E_{z\text{к}}$ (при $E_{z\text{к}} > E_z$) возвращает медленные электроны на эмитер, что и вызывает «растягивание» характеристик. Однако электроннооптические изображения, даже в условиях $E_z \gg E_{z\text{к}}$, будут отражать за счет тангенциальной составляющей поля пятна $E_{t\text{к}}$ наличие микрополя.

---

* Контраст эмиссионной электроннооптической картины, по которой обычно (1) судят наличии «пятен», обусловлен еще влиянием: микрогеометрии, зарядки поверхности. ло-кального объемного заряда (3).

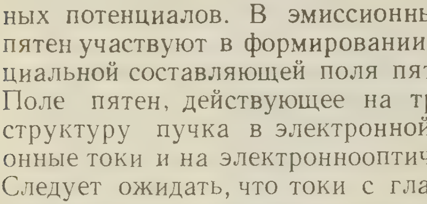


Рис. 1. Кривые «задержки» при 20 и 400°, $V_p = 600$ в; по оси ординат ток в долях максимального тока

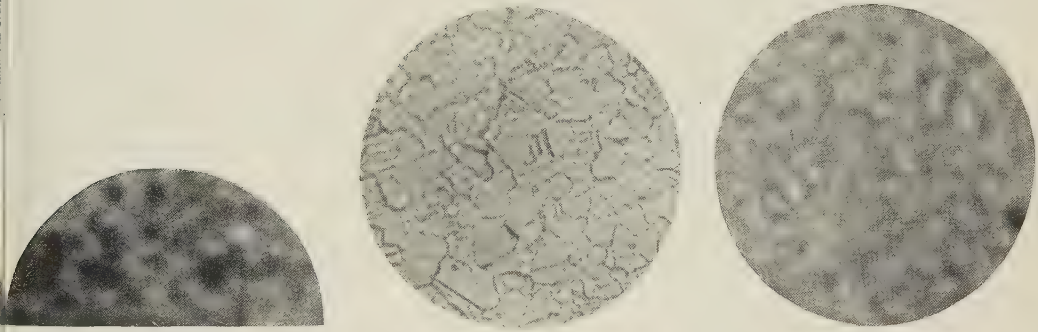
Для выделения поля пятен желательно наблюдение на достаточно гладких поверхностях, ибо контраст изображения в электронном зеркале складывается из совокупности влияния микрогеометрии и локального электрического поля. Объекты исследования — эмитеры вторичных электронов перед активировкой тщательно полировались. Диноды изготовлялись из медно-алюминиево-магниевого сплава. После активировки на поверхности образуется активная пленка толщиной ~1000 Å. Для динода, электроннооптическое изображение которого мы получали, типичны кривые задержки тока вторичных электронов (рис. 1). На кривой, полученной при 20°, насыщение тока наступает при значительном положительном потенциале коллектора относительно эмитера (около + 80в). Кривая, полученная при 400°, имеет насыщение вблизи нуля потенциала. Ход кривых задержки объясняли (12), исходя из гипотетического предположения о наличии полей пятен ($T = 20°$). Переход к обычному виду (при $T = 400°$) истолковывался (12) как исключение влияния полей пятен благодаря экранирующему действию поверхностного полупроводникового слоя, ибо электропроводность поверхностного слоя с ростом температуры увеличивается. Полировка образца нами контролировалась при помощи металлмикроскопа.

На рис. 2 дан оптический снимок поверхности динода. Видны лишь несколько царапин, вызванных механической обработкой поверхности. Обра-

---

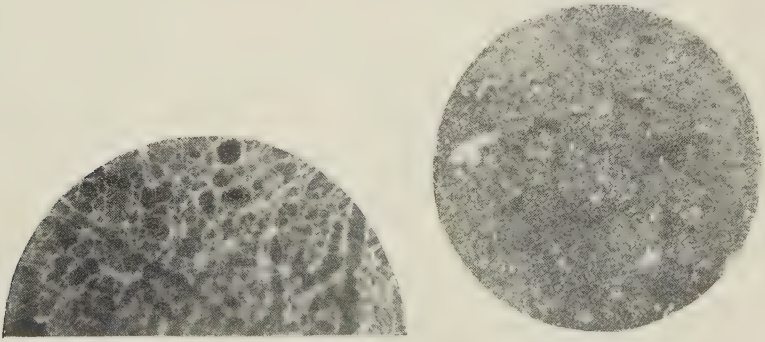
[*] Ноттингем считает (9), что этот эффект не вызван полем пятен, ибо явление не зависит от степени активации катода и имеет место лишь в области медленных электронов (для разных образцов). В пользу соображений (1) говорят наши наблюдения, ибо поля пятен (см. дальше) модулируются кристаллической структурой подложки, которая не зависит от степени активации. Кроме того, на любых образцах торированного вольфрама эффект полей пятен, естественно, должен при условии $E_z \sim E_{z\text{к}}$ всегда сказываться в области медленных электронов.

Рис. 2. Изображение поверхности динода в оптическом микроскопе (без травления образца) 100 ×



А *Б* *В*

Рис. 3. *А* — структура «полей пятен», наблюдаемая в электронном зеркале (без травления образца), 100 ×; *Б* — изображение поверхности динода в оптическом микроскопе (после травления образца), 100 ×; *В* — расфокусированное изображение травленной поверхности динода в оптическом микроскопе, 100 ×



А *Б*

Рис. 4. *А* — поверхность Л-катода, наблюдаемая в электронном зеркале, 100 ×; *Б* — поверхность Л-катода в оптическом микроскопе, 100 ×

ц после активировки являлся отражающим электродом электронного кала. С целью наблюдения изменения картины полей пятен была преду- ютрена возможность косвенного подогрева и измерения температуры об- зца (термопара хромель — алюмель). Исследования велись при вакууме $-5 \cdot 10^{-6}$ мм, когда потенциал отражательного электрода равнялся по- нциалу катода пушки, облучающей объект. На рис. 3 *А* показано элект- нное изображение поверхности активированного холодного динода. Это юбражение существенно отличается от оптического (рис. 2) наличием свое- разной структуры темных пятен, ограниченных широкими белыми гра- ицами. Мы наблюдали на экране, как при медленном повышении темпе- туры контраст падал и при температуре, близкой к 400° (ошибка в пока- ниях термопары до 10°), совсем исчезал. При уменьшении нагрева тнистое изображение возникает вновь, улучшается по мере остывания разца и восстанавливается при установлении прежней температуры.

Мы отождествляем наблюденное электронное изображение рис. 3 *А* картиной полей пятен. Чем же определяются размеры, форма и контраст олей пятен? Можно предположить, что они задаются зернистой структу- ой подложки и преимущественной диффузией Mg по границам и частично аням зерен. На подложке располагается тонкая активная пленка из оки- магния, генерирующая вторичные электроны. Для проверки предполо- ения и выявления структуры подложки образец протравливался ионной мбардировкой (13). После травления структура наблюдалась в оптическом таллмикроскопе (рис. 3 *Б*). Рис. 3 *В* представляет расфокусированное оп- ическое изображение той же протравленной ионной бомбардировкой по- рхности динода. Сличение рис. 3 *А*, 3 *Б* и 3 *В* показывает их качественное ответствие.

Не следует ожидать тождественности электронного (рис. 3 *А*) и оптиче- кого (рис. 3 *Б* и 3 *В*) изображений по ряду причин:

1) Области с измененной работой выхода, хотя и находятся вблизи гра- ц зерен, однако, вследствие диффузии Mg, не могут строго локализовать- на границах.

2) Поля пятен распространяются в вакуум и не обрываются резко на верхности. Следовательно, электронное изображение непротравленной лированной поверхности, содержащей пятна, должно быть более «мягким», ем оптическая картина протравленного объекта. В силу же нерезкой лока- изации полей пятен электронное изображение и не должно совпадать оптической картиной протравленной поликристаллической поверхности. асфокусированное оптическое изображение (рис. 3 *В*) поэтому лучше ими- ирует поля пятен (рис. 3 *А*).

3) Частично нерезкость изображения (рис. 3 *А*) связана с тем, что пока- атель преломления в электронной оптике плавно меняется; для обычной птики типично резкое изменение показателя преломления на границе бъект — вакуум.

4) Визуальное наблюдение поля пятен на экране было более качествен- о, ибо фотографирование (рис. 3 *А*) являлось внешним и велось под ко- ым углом по отношению к трубке и экрану.

В другой металлической конструкции электронного зеркала (2) мы на- людали и фотографировали поверхность Л-катода * (рис. 4 *А*). Электрон- ое изображение (рис. 4 *А*) выявляет зернистость лучше, чем оптическое ис. 4 *Б*). Контраст электронного изображения Л-катода, по-видимому, обу- ловлен контактной разностью потенциалов между зернами губки или более рупными областями, окруженными порами, через которые продиффунди- овал Ba или BaO. На рис. 3 *А* и 4 *А* границы представляются светлыми на емном фоне изображения поверхности зерна или области, охватываемой орами. Знак контраста (рис. 3 *А*) позволяет сделать заключение о том, то границы в наших экспериментах заряжаются контактным полем положительно относительно самого зерна, и, следовательно, по границам зере работа выхода меньше, чем по зерну *. Отметим, что геометрические неоднородности на полированном объекте не могут модулировать контраст картины (заключение основано на наблюденном знаке контраста границ зерен) Кроме того параллельный ход кривых задержки (рис. 1) и картины пяте с температурой и сходство этой картины с оптически выявленной структурой подложки делают вполне достоверным как интерпретацию природ «недостаточных» электронов (¹²), так и реальность наблюденных нам полей пятен.

---

* Изображение формировалось на фотопластинке непосредственно электронным лу- ом, поэтому последнее замечание не может быть сделано.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Herring, M. H. Nichols, Rev. Mod. Phys., **21**, 185, Ch. 2 (1949); К. Херинг, М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИЛ, 1950; K. T. Compton I. Langmuir, Rev. Mod. Phys., **2**, 123 (1930); J. A. Becker, Rev. Mod. Phys., 7 95 (1934). [2] Г. В. Спивак, И. Н. Прилежаева, В. К. Азовцев, ДАН **105**, 965 (1955); L. Mayer, J. Appl. Phys., 28, 975 (1957); Г. В. Спивак, Э. Игра и др., Кристаллография, **4**, 123 (1959); Г. В. Спивак, И. А. Прямкова, Э. Играс, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 729 (1959). [3] Г. В. Спивак, В. И. Любченко, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 697 (1959). [4] С. А. Векшинский, П. И. Лукирский и др., ЖЭТФ, **1**, 71 (1931); Б. В. Горелик, ЖТФ, **15**, 549 (1945) [5] Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, М., 1955. [6] Д. Г. Булыгинский, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 1079 (1956). [7] O. Klemperer. Proc. Roy. Soc. A, **190**, 394 (1947). [8] Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ, **4**, 783 (1934); **17**, 301 (1947) Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ, **10**, 168 (1940); Э. А. Зандберг, ЖТФ, **28**, 2434 (1958) Э. А. Зандберг, Н. И. Ионов, ЖТФ, **28**, 2444 (1958); J. Zemel, J. Chem Phys., **28**, 410 (1958); Э. А. Зандберг, Н. И. Ионов, Усп. физ. наук., **67**, 58 (1959). [9] W. B. Nottingham. Thermionic Emission, Hanbd. d. Phys., **21**, Berlin 1956. [10] А. И. Пятницкий, ЖТФ, **8**, 1014 (1938); Радиотехника и электроника **2**, 714 (1957); П. В. Тимофеев, ЖТФ, **10**, 6 (1940); М. Л. Капица, Изв. АН СССР сер. физ., **22**, 557 (1958). [11] А. Р. Шульман, Румянцев, ЖТФ, **25**, 1898 (1955) А. Р. Шульман, ЖТФ, **22**, № 8 (1958). [12] В. Н. Лепешинская, В. М. Туморин, ЖТФ, **24**, 1933 (1954); В. Н. Лепешинская, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 1025 (1956); В. Н. Лепешинская, Т. М. Сукова, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 528 (1958); В. Л. Борисов, В. Н. Лепешинская, Там же, **22**, 534 (1958). [31] Г. В. Спивак, В. Е. Юрасова и др., Приборы и техн. эксперимента, № 2, 106 (1957).

---

[*] Это заключение согласуется с величинами работ выхода: $\varphi_{Cu} = 4{,}5—5{,}2$ эв; $\varphi_{Mg} =$ $= 3{,}2—3{,}8$ эв; $\varphi_{MgO} = \sim 3$ эв.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Я. Е. ГЕГУЗИН и А. А. ШПУНТ

ОБ ИСКАЖЕНИЯХ И РАЗРУШЕНИИ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИСТОГО ЛИТИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 VII 1959)

1. Состояние поверхности и приповерхностного слоя кристаллических
ел существенным образом определяет многие их физико-химические свой-
тва. Это обстоятельство может быть проиллюстрировано многочисленными
кспериментальными фактами, установленными при исследовании процес-
ов спекания (1), поведения кристаллических тел в различных поверхност-
о-активных средах (2), механических свойств кристаллических тел (в част-
ости, их долговечности под нагрузкой) и пр. В связи с этим представляет
нтерес исследование искажений и разрушения приповерхностного слоя,
м более, что зародыши разрушения тела чаще всего возникают именно на
оверхности.

В данной статье сообщаются некоторые результаты экспериментального
сследования процесса деформирования и разрушения приповерхностного
лоя монокристаллов фтористого лития. Выбор объекта исследования обус-
овлен тем, что, как известно, в кристаллах фтористого лития очень отчет-
иво может быть проявлена картина распределения дислокаций с помощью
азличных травителей (3-6).

Деформирование кристалла производилось путем создания на его по-
ерхности рисок, которые получались либо при царапании инденторами,
меющими разную геометрию, либо накатыванием с помощью нагруженно-
о колесика.

2. Основная серия опытов была проведена с образцами, на плоскости
100) которых в направлении [100] были нанесены риски алмазным инден-
ором прибора для измерения микротвердости ПМТ-3 (угол между проти-
оположными гранями пирамидального индентора 136°). Царапание осуще-
твлялось перемещением кристалла под нагруженным индентором. Дисло-
ационная картина вблизи царапины проявлялась травлением в растворе
реххлористого железа с последующей промывкой в воде, спирте и эфире (5).
ипичные картины травления, полученные в описываемых опытах, изоб-
ажены на рис. 1.

Так как перед царапанием кристалл подвергался длительному высоко-
емпературному отжигу с последующим медленным охлаждением, после
оторого травление поверхности применявшимся травителем обнаруживало
ишь случайные разрозненные дислокации, наблюдаемая дислокационная
артина обязана своим появлением процессу царапания. Из характера
асположения ямок травления в начале риски (рис. 1 *б*) можно заключить,
то царапание является причиной появления как краевых, так и винтовых
ислокаций; при этом, однако, не представляется возможным оценить
лотность тех и других в отдельности.

Описываемые опыты свидетельствуют о том, что: 1) плотность дислокаций
бывает по мере удаления от оси риски; 2) ширина дислокационной области
ри данной геометрии индентора растет с ростом ширины риски. Риски раз-
ичной ширины получались приложением к индентору разных нагрузок.

Полученные картины травления дислокаций могут быть использованы
ля установления зависимости плотности дислокаций ρ от расстояния до
си риски x (рис. 2). Как видно из рис. 3 (прямые *1*, *2*, *3*, *4* соответствуют

рискам, нанесенным на поверхность кристалла фтористого лития путем царапания инденторами, имеющими разные профили), эта зависимость достаточно хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией вида $\rho = \rho_0 \exp(-ax)$; при этом оказывается, что в широком диапазоне значений нагрузки на индентор величина ρ_0, имеющая смысл плотности дислокаций на оси риски, не зависит от нагрузки.

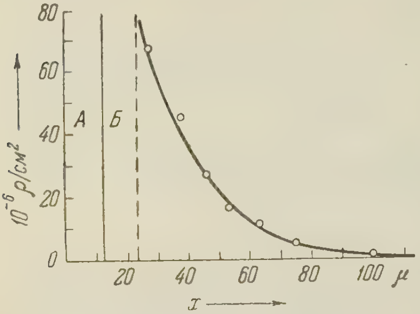


Рис. 2. Плотность ρ выявленных травлением дислокаций в функции расстояния *x* от оси риски. *А* — полуширина риски, *Б* — область, в которой отдельные дислокации не разрешаются

Одно из возможных толкований этого наблюдения может заключаться в том, что при царапании поверхности кристалла алмазным индентором при любых давлениях на индентор вершина его разрушает кристалл. В связи с этим возможно, что величина ρ_0 определяет ту предельную среднюю плотность дислокаций, при которой кристалл фтористого лития разрушается. Необходимо оговорить, что определяемая таким образом величина ρ_0, по-видимому, не является константой вещества и может быть тесным образом связана со способом деформирования кристалла. В описываемых опытах величина $\rho_0 \simeq (4 \div 5) \cdot 10^8$ см$^{-2}$. Отдельные встречающиеся в литературе сведения о плотности дислокаций в деформированных кристаллах LiF согласуются с найденным нами значением ρ_0. Так, в (⁸) показано, что в кристалле LiF, приповерхностный слой которого искажен шлифовкой, плотность дислокаций составляет $(10^8 \div 10^9)$ см$^{-2}$.

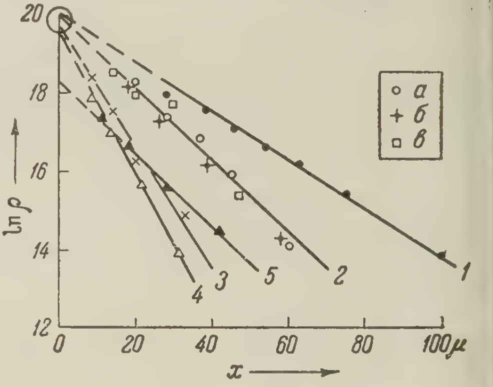


Рис. 3. Плотность выявленных травлением дислокаций в функции расстояния *x* от оси риски в полулогарифмическом масштабе. *1* — царапина нанесена четырехгранной алмазной пирамидой (индентор ПМТ-3), *P*=25 Г; *2* — на прямую легли три сорта точек: *а* — царапина нанесена индентором ПМТ-3, *P*=12Г, *б* — царапина нанесена стальным конусом с углом при вершине 136°, *в* — царапина нанесена стальным конусом с углом при вершине 90°; *3* — царапина нанесена индентором ПМТ-3, *P* = 3Г; *4* — царапина нанесена стальным конусом с углом при вершине 60°; прямая *5* соответствует риске, полученной на поверхности кристалла фтористого лития при прокатывании нагруженного колесика

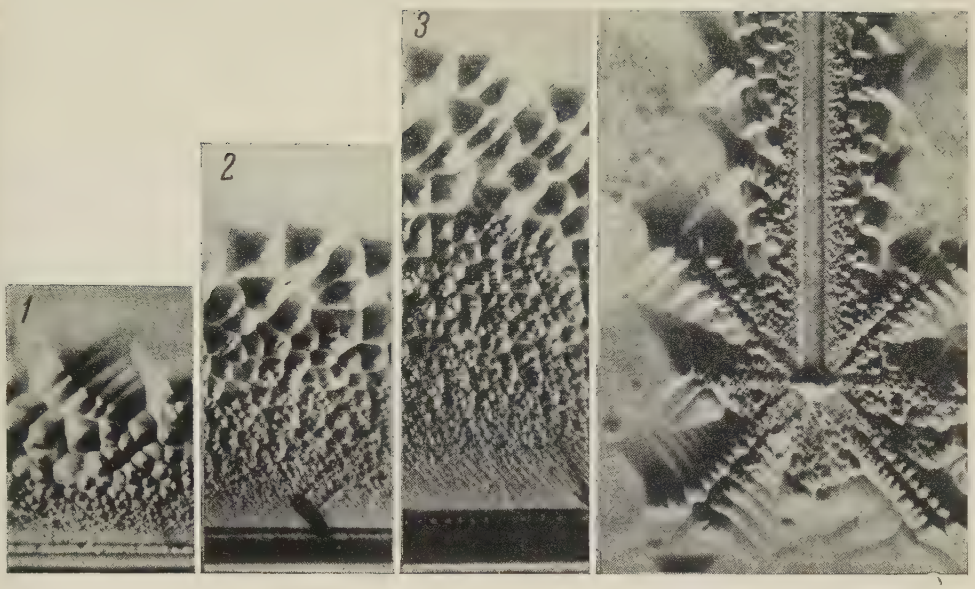
По данным другой работы (⁹) наибольшая плотность дислокаций в полосах скольжения фтористого лития составляет $\sim 10^8$ см$^{-2}$ *.

3. Если соображения о смысле величины ρ_0, изложенные в предыдущем параграфе, описывают реальное положение вещей, то: 1) ρ_0 не должна зависеть от формы индентора, разрушающего кристалл; 2) при нанесении риски на поверхность кристалла без разрушения плотность дислокаций в непосредственной близости к границе риски должна быть меньше, чем в случае разрушения.

Для того чтобы убедиться в правильности представления о ρ_0 как о средней предельной плотности дислокаций, сопровождающих разрушение кристалла фтористого лития (при разрушении царапанием), нами были проведены две серии контрольных

---

* Уместно заметить, что сравнение найденной величины ρ_0 с плотностью дислокаций в сильно деформированных металлах (⁷) ($\rho \simeq (10^{10} \div 10^{12})$ см$^{-2}$) не имеет достаточных оснований, так как известно (¹⁰), что хрупкое разрушение может вообще практически не сопровождаться появлением новых дислокаций. При этом следует иметь в виду, что кристаллы LiF существенно более хрупки, чем металлы.



а *б*

Рис. 1. *а* — Картины травления вблизи рисок, нанесенных на плоскость (100) монокристалла фтористого лития при разных нагрузках P на индентор прибора микротвердости ПМТ-3: *1* — $P = 3$Г, *2* — $P = 12$Г, *3* — $P = 25$Г, 600 ×. *б* — Картина травления вблизи начала царапины (риски), сделанной алмазной пирамидой на плоскости (100) монокристалла фтористого лития, 440 ×

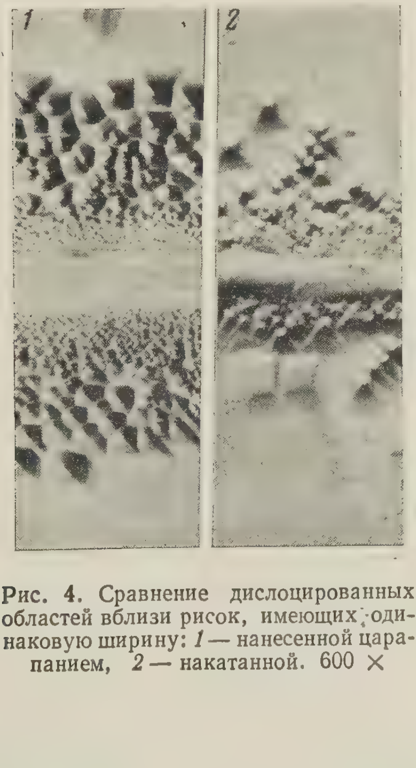


Рис. 4. Сравнение дислоцированных областей вблизи рисок, имеющих одинаковую ширину: *1* — нанесенной царапанием, *2* — накатанной. 600 ×

опытов. В одной серии изучалось распределение дислокаций вблизи царапин, созданных стальными коническими инденторами с углами при вершине 60, 90 и 136°. Некоторые из результатов, полученных в этих опытах, изображены на рис. 3, из которого следует, что ρ_0 практически не зависит от формы индентора.

Существенно иной результат был получен в опытах, в которых риска наносилась путем прокатывания по поверхности кристалла нагруженного колесика с закругленным полированным ободом. Типичные картины распределения дислокаций вблизи риски, полученной накатыванием, и вокруг царапины изображены на рис. 4. В этом случае обращают на себя внимание две особенности картины травления: 1) при одинаковой ширине рисок дислоцированная область вблизи риски, полученной накатыванием, значительно уже, чем вблизи риски, полученной царапанием; 2) плотность дислокаций вблизи края риски, полученной накатыванием, существенно меньше, очевидно, потому, что вблизи риски, полученной царапанием, выход отдельных дислокаций при применяемой экспериментальной технике практически не разрешается в связи с их большой плотностью, тогда как вблизи риски, полученной накатыванием, такой выход разрешается.

Количественно распределение дислокаций вокруг накатанной риски представлено на рис. 3. Таким образом, контрольные опыты не противоречат предложенному толкованию физического смысла величины ρ_0.

4. Можно было предполагать, что характер распределения и плотность дислокаций вблизи риски могут оказаться зависящими от скорости царапания. Специально поставленные контрольные опыты, в которых скорость царапания изменялась в 160 раз (от $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ до 3 мм/сек), показали, что такая зависимость в изученном интервале скоростей не имеет места. Заметим при этом, что зависимость характера искажений вблизи риски от скорости должна существовать и может быть, по-видимому, обнаружена при скоростях деформирования, близких к скорости распространения упругой волны в кристалле.

В заключение выражаем благодарность М. П. Шаскольской за содействие данной работе.

Харьковский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского института
химических реактивов

Поступило
8 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Физ. мет. и металловед., 7, в. 5 (1959). [2] П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активных сред на прочность металлов, Изд. АН СССР, 1954. [3] J. J. Gilman, W. G. Johnston, J. Appl. Phys., 27, № 9, 1018 (1956). [4] J. J. Gilman, W. G. Johnston, G. W. Sears, J. Appl. Phys., 29, № 5, 747 (1958). [5] М. П. Шаскольская, Сунь Жуй-фан, Кристаллография, 4, № 2 (1959). [6] А. А. Урусовская, Кристаллография, 3, № 6 (1958). [7] А. Х. Коттрелл. Дислокации и пластическое течение в кристаллах, 1958. [8] L. S. Birks, R. T. Seal, J. Appl. Phys., 28, № 5, 541 (1957). [9] W. G. Johnston, J. J. Gilman, J. Appl. Phys., 30, № 2 (1959). [10] G. C. Kuczynski, R. H. Hochman, J. Appl. Phys., 30, № 2, 267 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

КРИСТАЛЛОГРАФИ

А. Д. РАКЧЕЕВ

НОВАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 6 VII 1959)

В последнее время все шире развертываются работы по изучению спек ров поглощения минералов, дающие возможность не только лучше поня природу окраски минеральных веществ, но и облегчить диагностику их. Бл годаря работам Н. М. Меланхолина, С. В. Грум-Гржимайло и др. получен многочисленные кривые спектрального поглощения для различных мин ралов и особенно для слюд. Однако большинство опубликованных кривы поглощения имеет тот недостаток, что исследование минералов производи лось в простом, неполяризованном свете. Известно, что для разных напра лений оптически анизотропных кристаллов кривые спектрального поглощ ния имеют различный вид. Поэтому кривые поглощения, полученные дл анизотропных минералов в простом, неполяризованном свете, являютс усредненными и не имеют той ценности, какую имеют кривые, полученны при изучении кристаллов в поляризованном свете. К сожалению, спектро фотометры и монохроматоры обычных типов, выпускаемые нашей промыш ленностью, не снабжены специальным устройством, которое позволяло б исследовать кристаллы в поляризованном свете. Кроме того, на них можн работать только с кристаллами, обладающими значительными размерами а при работе с природными объектами — минералами, наоборот, чаще встре чаются кристаллы очень малой величины. Существующая модель поляри зационного спектрофотометра Берека (1) не позволяет производить исследование очень мелких кристаллов. В силу этого различным лабораториям приходится конструировать специальные модели микроспектрофотометров которые имеются только в этих лабораториях.

Наиболее удобной моделью для получения спектров поглощения микрокристаллов является микрофотометр Н. М. Меланхолина и Б. Н. Гречушникова (2). Как на этом микроспектрофотометре, так и на поляризационном спектрофотометре Берека данные поглощения можно получить только после расчета по формуле $D = \lg \frac{I_0}{I}$, где D — оптическая плотность исследуемого кристалла; I_0 — интенсивность света, падающего на кристалл; I — интенсивность света, прошедшего через кристалл. Такие вычисления отнимают много времени, особенно при массовых измерениях. Нами была собрана установка, которая позволяет относительно быстро получать величину пропускания и поглощения кристаллов размером в десятые и даже сотые доли миллиметра, избегая указанных выше вычислений.

Собранная микроспектрофотометрическая установка состоит из следующих частей: монохроматора — источника монохроматического света; микрофотометра МФ-2; электронного фотоумножителя ФЭУ-19 — приемника монохроматического света; стабилизированного высоковольтного выпрямителя ВВС-1, питающего ФЭУ-19. В качестве источника монохроматического света используется монохроматор УМ-2 или ЗМР-2 с отключенной модуляцией светового потока. Последняя модель монохроматора позволяет вести автоматическую регистрацию спектров. Перед входной щелью монохроматора

М-2 устанавливается обычная лампа накаливания. Напряжение на лампе габилизируется феррорезонансным стабилизатором или, что гораздо луч- е, лампа питается от аккумуляторных батарей большой емкости и подклю- енного к ним параллельно выпрямителя переменного тока. В монохрома- ор ЗМР-2 вмонтирована специальная установка, стабилизирующая свето- ой поток. У выходной коллиматорной щели монохроматора установлен иколь, поляризующий выходящий монохроматический пучок света. По- яризованный свет попадает на поворотное сферическое зеркало, установ- енное в нижней части микрофотометра МФ-2. Для установки этого зерка- а пришлось удалить из микрофотометра металлическую трубку, соеди- яющую щель с нижней отражательной призмой.

Поляризованный монохроматический свет, отраженный от зеркала, прой- я через прямоугольную отражательную призму, попадает в нижний микро- бъектив, фокусирующий изображение осветительной щели монохроматора а исследуемом предмете. Последний укрепляется на поворотном диске отверстием в центральной асти его. Этот диск специ- льно установлен на подвижом столике микрофотометра. Изображение исследуемого бъекта при помощи верхне- подвижного объектива ми- рофотометра, верхней отра- ательной призмы, а также вух сменных линз проекти- уется на наблюдательный кран, имеющий прямоуголь- ый вырез. Свет, пройдя че- ез этот вырез, попадает на змерительную щель микрофотометра, которая вырезает ограничен- ый по ширине и высоте пучок лучей, соответствующий фотометрируе- ому участку кристалла. Свет, пройдя линзу, попадает на электронный отоумножитель ФЭУ-19, который установлен вместо фотоэлемента, ибо увствительность последнего недостаточна. Электронный фотоумножитель аключен в металлический светонепроницаемый кожух, укрепленный а специальной подставке. Фототок измеряется зеркальным гальва- ометром *Г*, вмонтированным вместе с автоматической отсчетной шкалой установку микрофотометра. Чувствительность гальванометра равна 0^{-9} а/мм. Питание электронного фотоумножителя осуществляется от высоко- ольтного стабилизированного выпрямителя ВВС-1. Для этой цели можно спользовать также и другие высоковольтные стабилизированные выпря- ители, а также сухие батареи типа БАС-80. На ВВС-1 подается также на- ряжение, стабилизированное феррорезонансным стабилизатором. Оптиче- кая и электрическая схемы всей установки показаны на рис. 1 и 2.

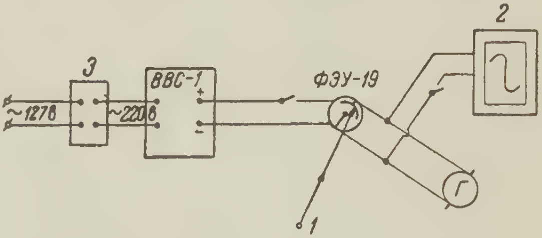


Рис. 1. Электрическая блок-схема микроспектрофотометрической установки. *1* — стабилизированный источник света, *2* — самопишущий электронный потенциометр ЭПП-09, *3* — феррорезонансный стабилизатор напряжения

Исследуемый препарат в виде обычного петрографического шлифа или орошка из мельчайших кристаллов, помещенных на предметное стекло, крепляется зажимами или пластилином на вращающемся диске под верх- им объективом микрофотометра. Сначала объект рассматривается в белом вете, который вводится в систему при помощи поворотного сферического еркала, укрепленного в нижней части МФ-2. Источником света служит спомогательный осветитель. Перемещая верхний объектив микрофотомет- а, фокусируют изображение исследуемого кристалла на белом экране. алее, двигая шлиф или предметное стекло на диске, устанавливают выб- анный кристалл или отдельную зону его так, чтобы отверстие измеритель- ой щели, помещенной за экраном, не выходило за пределы исследуемого исталла или отдельного участка его. Если объект очень мал, то, сменив ерхний объектив, можно увеличить его изображение. Затем при помощи поворотного зеркала вместо белого света в систему вводится поляризованный

монохроматический свет. После включения второго николя-анализато
помещенного перед экраном, исследуемый минерал или отдельную зо
его устанавливают на погасание. Этим достигается выбор нужного напра
ления в кристалле. После установки минерала на погасание анализатор с
ва выводится из системы. Далее укрепляют подвижной столик микрофо
метра так, чтобы он мог двигаться только в одном направлении. Затем пе
мещают его до тех пор, пока отверстие измерительной щели микрофотом
ра не совпадает с краем шлифа, где имеется только канадский бальза

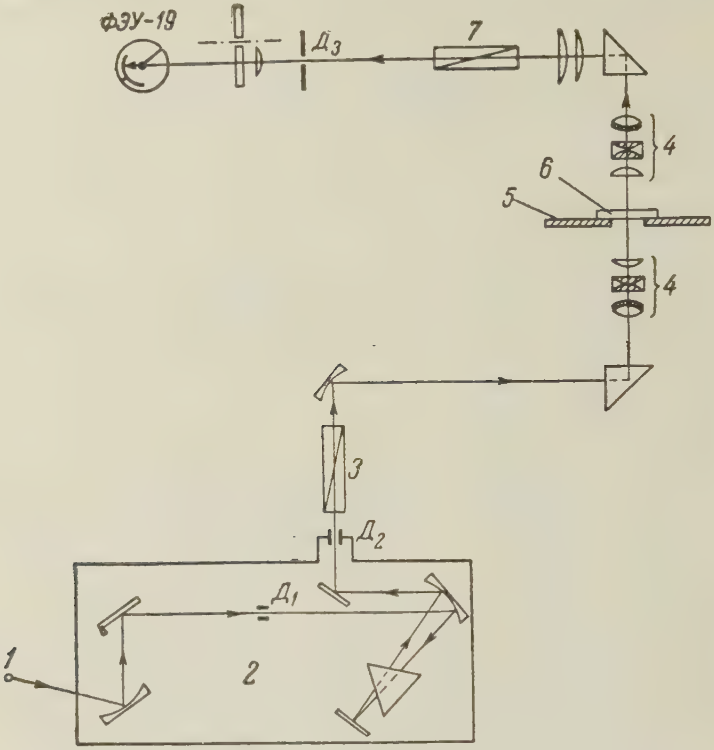


Рис. 2. Оптическая схема микроспектрофотометрической установки. *1* — стабилизированный источник света, *2* — монохроматор, *3* — поляризатор, *4* — объектив, *5* — предметный столик, *6* — исследуемый препарат, *7* — анализатор

Для проверки снова вводится анализатор. Если кристалл исследуется
в шлифе, а просто на предметном стекле, то изображение кристалла нуж
сместить с отверстия измерительной щели. Так достигается возможно
измерить интенсивность света, падающего на кристалл, т. е. I_0. После это
закрепляют два подвижных зажима, которые специально установлены
одной из направляющих подвижного столика, чтобы регулировать инт
вал движения последнего. Зажимы нужно укрепить так, чтобы при движ
нии столика в одну сторону до упора (зажима) происходило совмещен
выбранного кристалла или отдельной зоны его с отверстием измерительн
щели, а при движении столика в другую сторону до второго упора (зажим
имелась возможность замерить I_0.

Электронный фотоумножитель, служащий приемником монохромати
ского света, так же как и любой фотоэлемент, имеет неодинаковую чувст
тельность по спектру. Если вычислять поглощение кристаллов по форму
$D = \lg \frac{I_0}{I}$, то изменение чувствительности фотоумножителя в зависимос
от длины волны падающего на него света не будет влиять на результаты
мерений. Однако такие вычисления, о чем уже говорилось выше, отнима

ного времени. Чтобы избежать этого, при каждом новом отсчете барабана лин волн монохроматора чувствительность фотоумножителя приводится постоянной величине, что достигается изменением напряжения, которое одается для питания ФЭУ-19. Благодаря тому, что мы можем, не изменяя риентировки кристалла, быстро перемещать наш препарат из положения, ри котором измеряется I_0, в положение для замера I, имеется возможность ыстро получить характеристику поглощения кристалла в интервале длин олн от 400 до 700 мμ в процентах.

Делается это следующим образом. Установив препарат для измерения $_0$ и выбрав необходимую длину волны, нужно менять напряжение, подаваеое на фотоумножитель до тех пор, пока гальванометр не будет показывать место нуля». В качестве последнего лучше всего брать край линейной шкаы микрофотометра, т. е. отсчет 1000. Этот отсчет будет показывать 100% ропускания света. Затем, переместив подвижной столик микрофотометра о второго упора и совместив тем самым исследуемый кристалл или отдельую зону его с отверстием измерительной диафрагмы, получим на шкале тсчет, показывающий пропускание исследуемого кристалла в данном наравлении для данной длины волны в процентах. Затем перемещаем стоик обратно до другого упора, устанавливаем новую длину волны и, меняя апряжение на ВВС-1, производим снова установку «места нуля». Далее, нова переместив столик до упора, получим на автоматической шкале новое начение пропускания. Проделав такую операцию необходимое число раз, ожно сразу приступить к построению кривой пропускания или поглощеия исследуемого образца. Поглощение будет представлять разность, доолняющую значение пропускания до 100%. Кривая спектрального поглоцения изобразится перевернутым графиком кривой пропускания.

Описанная микроспектрофотометрическая установка дает возможность а относительно короткое время исследовать не только очень малые кристаллы, но и отдельные зоны в них с хорошей воспроизводимостью результатов измерений. Это особенно важно при изучении зональных минералов. азмеры зерен могут измеряться не только десятыми, но и сотыми долями иллиметра.

Использование логарифмической шкалы микрофотометра МФ-2 дает озможность относительно быстро вычислить и оптическую плотность D. на будет равна разности отсчетов для I_0 и I на микрофотометре. Примеяя в качестве источника монохроматического света монохроматор ЗМР-2, ы добились автоматической регистрации спектров поглощения. Для этого ототок, идущий с электронного фотоумножителя, с помощью переклюателя подключается не к зеркальному гальванометру микрофотометра, а входным клеммам электронного самопишущего потенциометра ЭПП-09

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. Ринне, М. Берек, Оптические исследования при помощи поляризационого микроскопа, 1937. [2] Н. М. Меланхолин, Б. Н. Гречушников, Тр. нст. кристаллогр. АН СССР, в. 12 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ХИМИЯ

М. Г. ГОНИКБЕРГ и ЛИ ГУАН-НЯНЬ

КИНЕТИКА ГОМОГЕННОГО ДЕСТРУКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА И ОРТО-КРЕЗОЛА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 25 IX 1959)

Кинетика гомогенного деструктивного гидрирования ароматических глеводородов (толуола, этил-, *н*-пропил- и *н*-бутилбензолов и тетралина) проточной системе при температурах около 500° изучалась М. С. Немцо-ым с сотрудниками (1). Авторы пришли к выводу, что скорость реакции первом приближении удовлетворительно описывается уравнением для молекулярной реакции между углеводородом и водородом. Несмотря на о, что найденные по экспериментальным данным значения предэкспоненты уравнении Аррениуса оказались значительно больше вычисленных по еории активных столкновений, Немцов считал маловероятным протекание еакции по радикально-цепному механизму. Позднее в работах нашей лабо-атории (2-4) были получены данные, свидетельствующие в пользу радикаль-о-цепной схемы этого процесса. Эта схема включает взаимодействие молеку-ярного водорода и радикалов, образующихся при термическом распаде роматического соединения, с образованием атомарного водорода; послед-ий, в свою очередь, взаимодействует с молекулами исходного соединения, щепляя заместитель (алкильный радикал от алкилбензолов, гидроксил фенола и т. д.), причем образующиеся радикалы, реагируя с молекуляр-ым водородом, вновь генерируют атомарный водород. Наряду с этим про-екают многообразные процессы рекомбинации радикалов и взаимодействия х с молекулами исходных, промежуточных и конечных продуктов, что тражается в составе главным образом высококипящих фракций.

Изложенная схема механизма процесса определяет и сложность его ки-етики. Так, в работе одного из нас с В. Е. Никитенковым (2) было найдено, о скорость гомогенного деструктивного гидрирования толуола при 450—0° с повышением концентрации водорода возрастает менее, чем пропор-ионально последней; не соблюдается также и первый порядок реакции по олуолу. На основании изложенной в работе (2) схемы механизма процесса едовало ожидать, что выражение скорости реакции w при помощи равнения

$$w = kP^{m}_{C_6H_5CH_3}P^{n}_{H_2} \tag{1}$$

обще может носить лишь приближенный характер. В уравнении (1) зна-ния m и n должны зависеть от соотношения констант скорости отдельных адий реакции и, следовательно, могут изменяться с температурой. Соглас-о (2), $m \geqslant 0,5$ и $n \leqslant 1$. Недавно Силсби и Сойер (5) сообщили, что скорость тер-ического деметилирования толуола в присутствии водорода при атмосфер-ом давлении и при температурах 700—950° пропорциональна концентра-ии толуола и квадратному корню из концентрации водорода. Принимая, основном, схему механизма реакции, предложенную в работе (2), авторы чли возможным пренебречь многими обратными и «побочными» реакция-и, что позволило им обосновать указанную кинетическую зависимость.

Далее, в работе (^{5}) высказано предположение о том, что концентрация ат марного водорода в сфере реакции при протекании гомогенного деструкти ного гидрирования определяется равновесием диссоциации молекулярно водорода. В последующей работе этой лаборатории (^{6}) была изучена кин тика той же реакции при давлении 100 атм. и 540—660°. В этих условия кинетическое уравнение, предложенное ранее (^{5}), оказалось уже не стол удовлетворительным и найденные по нему константы скорости существен отличались от вычисленных по данны работы (^{5}). Авторы (^{6}) предположил возможность изменения механизма р акции с температурой.

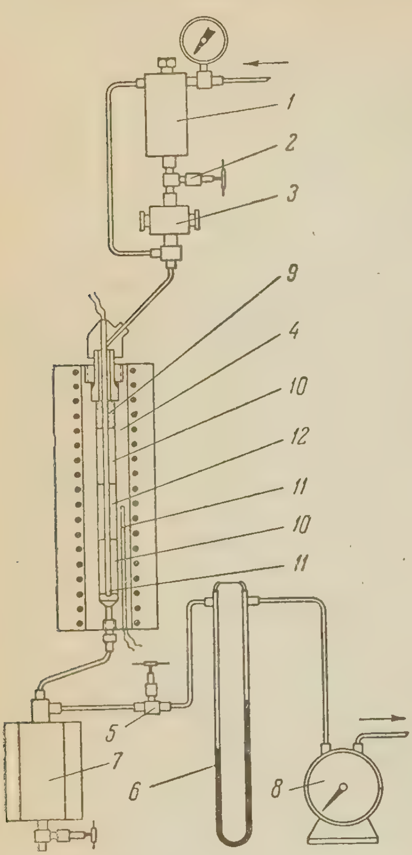


Рис. 1. Схема проточной установки. *1* — мерник; *2* — вентиль тонкой регулировки; *3*— окошко; *4* — реактор; *5* — редуцирующий вентиль; *6* — реометр; *7* — приемник; *8* — газовые часы; *9* — фарфор; *10* — стальной цилиндр; *11* — термопара; *12* — зона реакции

Изложенные факты побудили нас и следовать кинетику гомогенного деструк турного гидрирования толуола при 530°- температуре, близкой к применявшейся работах ($^{1, 6}$), в проточной системе (иссл дование (^{2}) было проведено в автоклав что затрудняло получение точных кин тических данных). В настоящей рабо исследовано также гомогенное деструк тивное гидрирование орто-крезола (ран изученное нами в автоклавных услов ях (^{7})). Общее давление в системе состав ляло от 45 до 135 атм.

Схема применявшейся нами устано ки изображена на рис. 1. Толуол (ил *о*-крезол), взятый в количестве 40 г, п ступал из мерника *1* через вентиль то кой регулировки *2* в реактор *4* (с вну ренним диаметром 30 мм). Скорость п дачи сырья контролировалась отсчетс капель через окошко *3*, ниже которого реактор вводился водород. Смесь водор да и сырья, пройдя через подогреватель- слой фарфора *9* (длиной 100 мм), пост пала через узкий кольцевой зазор (1 м между стенками реактора и стальны цилиндром 10 в зону реакции (объемо 125 мл), ограниченную снизу вторым ц линдром *10*. В зоне реакции температ ра поддерживалась постоянной в пред лах ±2°. Скорость водорода контрол ровалась реометром *6* и газовыми час ми *8* после редуцирующего вентиля Условное время контакта τ вычислял из соотношения $\tau = V/v$, где V — об ем реакционной зоны; v — объем смеси паров исходного вещества и вод рода, проходящих через зону реакции в единицу времени.

Толуол и *о*-крезол были предварительно перегнаны на ректификацио ной колонке эффективностью 20 т. т. и характеризовались следующим константами: толуол т. кип. 110,4 — 110,6°/760, n_D^{20} 1,4968; *о*-крезол т. ки 191,3 — 191,5°/760, n_D^{20} 1,5454. Жидкие продукты реакции перегоняли на колонке такой же эффективности. В опытах с толуолом отбиралис бензольная фракция (т. кип. 79,5 — 95°, n_D^{20} от 1,5002 до 1,5005) и тол ольная фракция (т. кип. 95 — 110,6°, n_D^{20} от 1,4966 до 1,4968). В опыт с крезолом жидкие продукты реакции после сушки разгонялись на пя фракций. Фракция 1 (до 95°) содержала преимущественно бензол; око

5% ее имело т. кип. 75 — 82°, n_D^{20} от 1,4875 до 1,4980. Фракция 2 95 — 113°, n_D^{20} 1,4950 — 1,4958) содержала толуол. Фракция 3 (113 — 175°) влялась переходной. Фракция 4 (175 — 186,5°) содержала фенол, фракция 5 (186,5 — 192°) — неизмененный крезол. Остаток после перегонки одержал около 75% крезола. О составе продуктов реакции, кипящих ыше *о*-крезола, а также газообразных продуктов, см. (7).

В табл. 1 приведены результаты опытов с толуолом при 530°. Для писания кинетики процесса мы воспользовались уравнением (1), чтобы опоставить наши данные с результатами работ (1) и (5, 6). Порядок реакции по толуолу $m_т$ был найден нами методом подбора по уравнению (2):

$$k_{P_{H_2}} = kP_{H_2}^{n_т} = \frac{P_0^{1-m_т} - P^{1-m_т}}{(1-m_т)\,\tau\,(RT)^{1-m_т}}\left(\frac{моль}{мл}\right)^{1-m_т} час^{-1}, \qquad (2)$$

де P_0 и P — начальное и конечное парциальные давления толуола. Расчеты проводились по данным опытов №№ 1 — 7, в которых парциальное давление водорода было приблизительно одинаковым (около 75 атм.). Наилучшее постоянство «константы» $k_{P_{H_2}}$ было получено при $m_т = 0,8$. Вычисленные таким образом значения величины $k_{P_{H_2}}$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Гомогенное деструктивное гидрирование толуола при 530°

№ опыта	P общ., в атм.	Парциальн. давления, в атм.		τ, в час.	Выход* бензола в мол.%	$k_{P_{H_2}}$ при $m_т = 0,8$	№ опыта	P общ., в атм.	Парциальн. давления, в атм.		τ, в час.	Выход* бензола в мол.%	$k_{P_{H_2}}$ при $m_т = 0,8$
		C_7H_8	H_2						C_7H_8	H_2			
1	90	16,2	73,8	0,420	13,4	0,594	9	75	25,7	49,3	0,480	10,8	0,448
2	90	16,7	73,3	0,505	17,0	0,634	10	45	16,4	28,6	0,411	5,9	0,249
3	100	25,0	75,0	0,608	18,0	0,633	11	60	16,0	44,0	0,417	9,1	0,373
4	100	26,3	73,7	0,776	21,7	0,591	12	75	15,7	59,3	0,409	12,4	0,525
5	100	27,2	72,8	0,500	15,8	0,627	13	105	15,4	89,6	0,418	16,3	0,673
6	100	24,9	75,1	0,202	6,1	0,605	14	120	15,7	104,3	0,421	19,1	0,795
7	105	31,0	74,0	0,505	14,3	0,595	15	120	15,9	104,1	0,535	21,7	0,745
8	100	30,2	69,8	0,296	9,6	0,667	16	135	16,1	118,9	0,424	20,1	1,005

---

* С учетом 5% потерь.

Для определения порядка реакции по водороду ($n_т$) данные опытов №№ 1, 2 и 8 — 16 были нанесены на график $\lg k_{P_{H_2}}$, $\lg P_{H_2}$ (см. рис. 2). Полученная прямая отвечает значению $n_т$, равному 0,9. Таким образом, кинетика гомогенного деструктивного гидрирования толуола при 530° может быть приближенно описана уравнением:

$$w = kP^{0,8}_{C_6H_5CH_3}P^{0,9}_{H_2}. \qquad (3)$$

Следует отметить, что обработка результатов наших опытов по уравнению бимолекулярной реакции (1), а также по уравнению (1) с $m_т = 1,0$ и $n_т = 0,5$ (5, 6) не привела к удовлетворительным результатам.

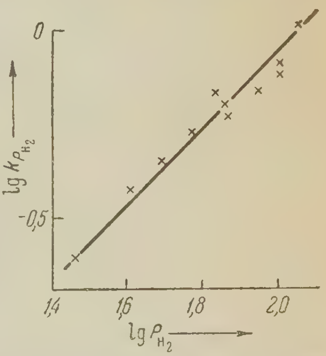


Рис. 2. Определение порядка реакции по водороду ($n_т$)

Результаты аналогичных опытов с *о*-крезолом при 550° приведены в табл. 2. Воспроизводимость результатов в этих опытах оказалась не столь хорошей, как в опытах с толуолом, что объясняется необходимостью сушки продукта реакции от образовавшейся воды, а также учета небольшого количества неизмененного крезола в высококипящем остатке. Подбор значений $m_{кр}$ по уравнению (2) дал наилучшие результаты при $m_{кр}=0,7$. По графику, аналогичному рис. 2 был найден порядок реакции по водороду, оказавшийся близким к 0, (по данным опытов №№ 20—25).

Таблица 2

Гомогенное деструктивное гидрирование *о*-крезола при 550°

№ опыта	P общ., в атм.	Парциальн. давления, в атм.		τ, в час.	Состав жидких продуктов в вес.% к исходн. крезолу*				kP_{H_2} при $m_{кр}=0,7$
		о-крезол	H_2		бензольн. фр. 1	толуольн. фр. 2	фенольн. фр. 4	неизменен. о-крезол**	
17	120	47,4	72,6	0,684	4,5	8,6	23,0	44,5	3,339
18	100	24,6	75,4	0,524	4,8	9,0	23,6	45,0	3,549
19	100	25,1	74,9	0,523	4,7	9,0	23,9	47,1	3,333
20	90	16,2	73,8	0,485	5,0	8,3	22,9	45,0	3,374
21	60	15,1	44,9	0,511	2,8	7,4	21,7	53,3	2,380
22	75	15,6	59,4	0,527	4,7	9,1	23,5	47,8	2,853
23	105	15,1	89,9	0,497	6,6	9,2	25,0	42,5	3,440
24	120	15,1	104,9	0,493	7,9	9,7	25,0	36,9	3,941
25	135	15,5	119,5	0,518	8,6	9,4	27,2	35,9	3,873

* В таблицу не включены данные о переходной фракции № 3 (0,8 — 1,5 вес.%) остатке, а также о содержании воды.

** Фракция 5+75% остатка, составлявшего 5 — 8 вес.%.

Таким образом, кинетика гомогенного деструктивного гидрировани *о*-крезола при 550° приближенно описывается уравнением

$$w = kP^{0,7}_{CH_3C_6H_4OH}P^{0,6}_{H_2}. \qquad (4$$

Приведенные выше результаты позволяют сделать вывод о том, чт ни уравнение бимолекулярной реакции, ни предложенное в работах ([5],[6] уравнение не согласуются с полученными нами экспериментальным данными. Гомогенное деструктивное гидрирование ароматических углеводородов и их производных протекает по сложному радикально-цепном механизму *; скорость этого процесса может быть лишь приближенн описана уравнением вида (1), в котором показатели степени при концентрации водорода и исследуемого соединения различаются в зависимост от строения этого соединения (возможно, также и от температуры). Имеющиеся данные позволяют предположить, что значения этих показателей степени варьируют в пределах от 0,5 до 1,0.

В заключение отметим, что осуществление процесса гомогенного деструктивного гидрирования *о*-крезола при более высоких температурах, чем применявшаяся нами в кинетическом исследовании, приводит к получению (наряду с бензолом и толуолом) значительных выходов фенола при достаточн высоких объемных скоростях крезола. Так, например, при 700°, парциальном давлении водорода 30 атм., $M_{H_2}:M_{крезол}=3:1$ и объемной скорост 4,5 час$^{-1}$ нами было получено 6,8 вес. % бензола, 10,4 вес. % толуола и 26, вес. % фенола.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. С. Немцов, Усп. хим., 7, 1617 (1938). [2] М. Г. Гоникберг, В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 936; ДАН, **102**, 924 (1955). [3] А. Е. Гаврилова, М. Г. Гоникберг и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 981. [4] М. Г. Гоникберг, Ли Гуан-нянь, ДАН, **120**, 1259 (1958). [5] R. I. Silsb E. W. Sawyer, J. Appl. Chem., 6, 347 (1956). [6] W. D. Betts, F. Poppe R. I. Silsby, J. Appl. Chem., 7, 497 (1957). [7] М. Г. Гоникберг, Ли Гуан нянь, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, № 3.

---

* Нами найдено, что окись азота, добавленная к водороду в количестве 1%, нескольк тормозит деметилирование толуола при 490° и 250 атм.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ХИМИЯ

П. Т. КОЛОМЫЦЕВ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ $Co—Co_2B$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 7 IX 1959)

Диаграмма состояния системы кобальт — бор, известная в настоящее ремя, построена до 9,87% В на основании экспериментальных исследоваий Н. П. Чижевским и Б. А. Шмелевым (¹) независимо от работы Костера Мюльфингера (²), построивших диаграмму состояния системы Co — Co_2B.

Диаграмма Костера и Мюльфингера является диаграммой с одной эвтекикой, имеющей температуру плавления 1102° и содержащей 5,5% бора. астворимость бора в кобальте при эвтектической температуре по данным второв работы (²) составляет около 1%. Диаграмма состояния системы коальт — бор Н. П. Чижевского и Б. А. Шмелева, приведенная на рис. 1, остроена на основании данных термического анализа сплавов, содержаих от 0,07 до 9,87% бора. Авторы производили определение твердости, дельного веса, а также рентгеноструктурное и металлографическое исследоание сплавов системы кобальт — бор.

Растворимость бора в кобальте, по данным авторов работы (¹), составляет римерно 0,5% (между 0,23 и 0,67%). Авторы работ (¹,²) считали, что перой интерметаллидной фазой со стороны кобальта в системе кобальт — бор вляется соединение Co_2B.

Так как нами (³) в системе кобальт — бор было установлено существоваие соединения Co_3B, не замеченного другими исследователями, возникла еобходимость уточнения диаграммы состояния этой системы.

Для построения диаграммы были подробно исследованы образцы с соержанием бора от 2 до 8,7%, а для суждения о растворимости бора в коальте — до 0,1% (по шихте).

Для приготовления сплавов, содержащих от 2 до 8,7% бора, был приенен порошкообразный кобальт 99,53% с примесями (в процентах): Ni ,19; Cu 0,01; Fe 0,08; O_2 0,08; C 0,02; Si 0,02; влага 0,03 и аморфный бор.

Бор был получен путем термической диссоциации диборана и в качестве римесей имел 0,18% водорода, 0,826% кислорода и следы металлов. Удаение водорода и кислорода производилось путем прокаливания при 1300—400° в вакууме $10^{-2}—10^{-3}$ мм. После прокаливания содержание бора в поошке было не менее 99,8%. Порошки бора и кобальта в соответствующих ропорциях тщательно перемешивались, прессовались, а затем производиась плавка в тиглях из окиси алюминия. Вес шихты составлял 40 г.

Применение высококачественного бора позволяет получать сплавы, состав которых хорошо соответствует шихте. Химический анализ сплавов 4,0; 5,8 и 8,5% бора, проведенный Л. Н. Кугай в Институте металлокерамики и специальных сплавов АН УССР, показал, что содержание бора сплавах отличается от его содержания в шихте не более чем на ±0,1%. Определение температур начала и конца кристаллизации сплавов производилось методом термического анализа. Отливка дробилась, мелкие кусочки сплава помещались в тигель со вставленной платино-платинородиевой термопарой. Тарировочная кривая термопары и гальванометра проверялась по никелю марки Н0000, температура плавления которого принималась равной 1453°, и по сплавам с известной температурой плавления.

В качестве эталонных сплавов использовался медно-алюминиевый эвтек ческий сплав с 8,5% алюминия, имеющий температуру кристаллиза 1037°, и никельалюминиевый эвтектический сплав с 13% алюминия, затв девающий при 1385°. Первичная плавка и последующие операции нагре ния и охлаждения, необходимые для построения кривых охлаждения, п изводились в вакууме 10^{-2}— 10^{-3} мм. Скорость охлаждения в верхнем и тервале температур не превышала 25° в 1 мин., в нижнем интервале была з чительно меньше. Показания гальванометра записывались через кажд 10 сек. Ошибка в определении температуры критических точек не прев шала ±3°. Продолжительность к сталлизации эвтектического спла составляла в среднем 4 мин. Резул таты термического анализа при дятся в табл. 1.

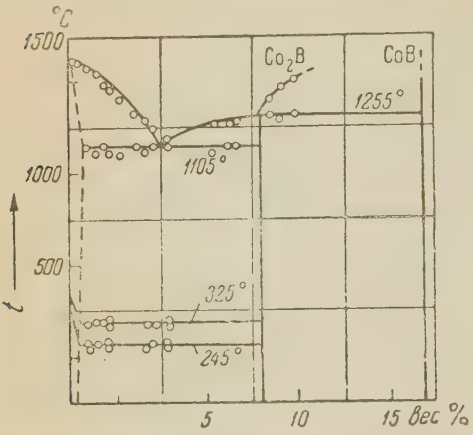


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Co —B (по Чижевскому и Шмелеву)

Построение треугольника Та мана по данным термического а лиза и исследование микростру туры позволяют полагать, что к центрация бора в эвтектике пр мерно 4%.

Определение температуры кр сталлизации эвтектики было пр изведено также и металлографич ским методом. Оказывается, пос часовой выдержки при 1095° структуре предварительно дефо мированного, содержащего 0,2 бора, сплава наблюдается опла ленная по границам зерен боридная составляющая (рис. 2). Как показал результаты анализа электрохимически выделенной из ряда сплав боридной фазы, соединение Co_3B, по-видимому, является первой боридн фазой со стороны кобальта.

Таблица 1

Результаты термического анализа сплавов системы Co — B

№ сплава	Содержание бора, вес.%	Начало кристаллизации		Конец кристаллизации		№ сплава	Содержание бора, вес.%	Начало кристаллизации		Конец кри сталлизаци	
		показание гальванометра, мв	т-ра, °C	показание гальванометра, мв	т-ра, °C			показание гальванометра, мв	т-ра, °C	показание гальванометра, мв	т-ра °C
K44	2,0	—	—	11,6	1095	K32	5,8	12,8	1185	11,8	1110
K45	3,0	12,20	1140	11,6	1095	K33	6,1	12,8	1185	11,8	1110
K46	3,5	12,03	1125	11,6	1095	K43	7,0	13,4	1230	11,75	1105
K47	3,7	—	—	11,6	1095	K34	7,5	13,7	1255	11,8	1110
K48	4,0	—	—	11,6	1095	K35	8,0	13,8	1260	11,8	1110
K49	4,5	11,8	1110	11,7	1100	K36	8,3	13,8	1260	11,80	1110
K50	5,0	12,05	1127	11,75	1105	K37	8,5	13,85	1265	—	—
K51	5,8	12,6	1170	11,8	1110	K38	8,7	13,9	1270	—	—

В частности, из доэвтектического сплава K45, содержащего 3% бор производилось электрохимическое выделение боридной фазы по методик предложенной Н. М. Поповой и А. Ф. Платоновой для изоляции боридо из никелевых сплавов (4).

В качестве электролита применялся 25% водный раствор соляной ки лоты с добавкой 3% фтористого аммония. Плотность тока составлял 0,02 а/см² и более, продолжительность электролиза — 4 часа. Рентгенострук

К статье П. Т. Коломыцева, стр. 767.

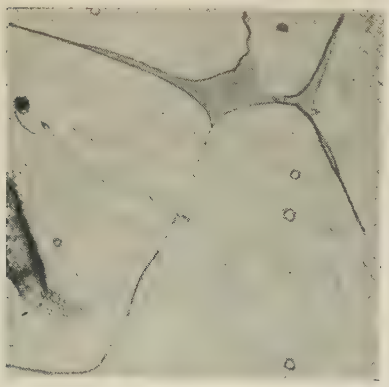


Рис. 2. Микроструктура сплава, содержащего 0,2% В, после часовой выдержки при 1095°

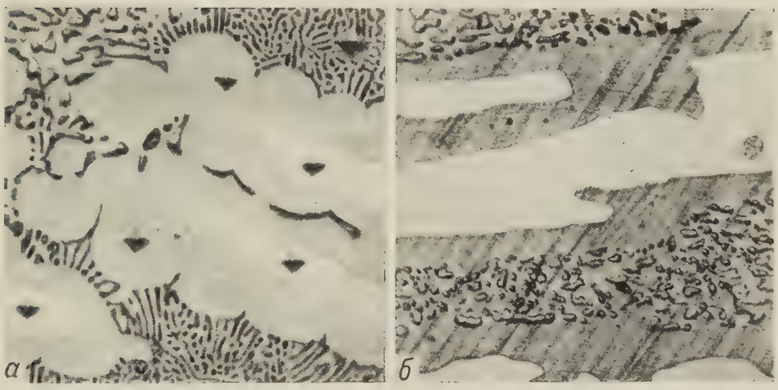


Рис. 4. Микроструктуры сплавов, содержащих: *а* — 5% В; *б* — 6,1% В

К статье А. А. Колосовой, стр. 936.

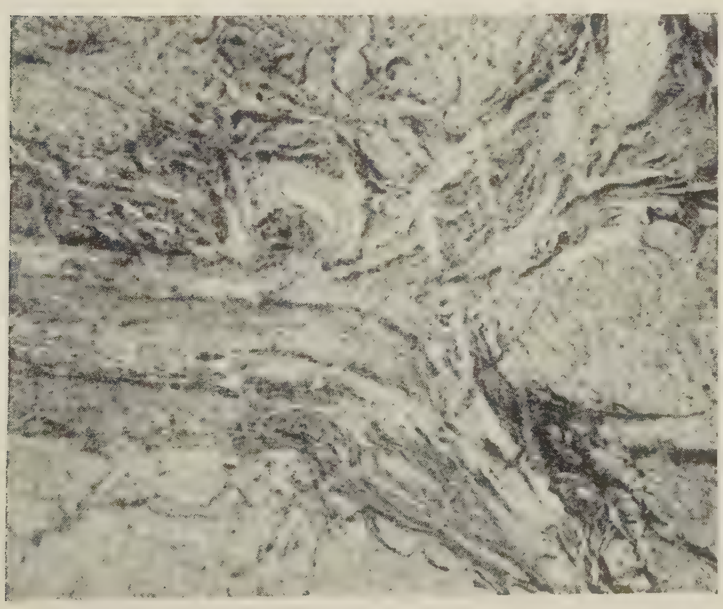


Рис. 4 Общий вид рубца сердечной стенки через 60 суток после операции. Ван-Гизон. Ок. 7, об.8×

турный анализ осадка, произведенный по методу порошков с использованием излучения CuKα, показал, что боридная фаза в сплаве с 3% бора является соединением Co_3B.

Это обстоятельство, вместе с результатами изучения микроструктуры, позволяет установить, что структура доэвтектических сплавов при температуре выше 400° состоит из твердого раствора на основе β-кобальта и эвтектики (β + Co_3B).

Определение растворимости бора в кобальте при температуре, близкой к эвтектической, было произведено только путем изучения микроструктуры образцов, содержащих небольшие количества бора. Для этого в вакууме были выплавлены сплавы с примесью бора (по шихте): 0,010; 0,020 и т. д. до 0,10%.

Для приготовления этих сплавов применялся чушковой кобальт марки К000, содержащий не менее 99,9% кобальта, и 4% лигатура кобальт — бор, приготовленная из порошкообразного кобальта и аморфного бора таким же методом, как и образцы для термического анализа.

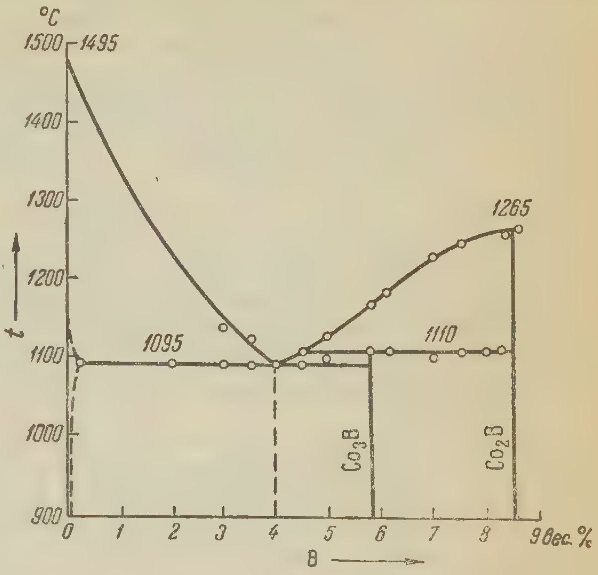


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Co — Co_2B

Отливки проковывались на прутки диаметром 10 мм, с которых на токарном станке снимался слой толщиной 1—1,5 мм, и затем нарезались образцы длиной 25—30 мм. Последние подвергались 30-часовой выдержке при 1080—1090° в атмосфере чистого аргона с последующим охлаждением в воде.

С поверхностных слоев образцов бор при термической обработке выгорает наиболее интенсивно в обычной атмосфере, в меньшей мере в атмосфере аргона и менее всего при термической обработке в хорошем вакууме. В связи с этим для приготовления металлографических шлифов использовался торец цилиндрического образца, с которого перед шлифовкой срезался слой толщиной примерно 3 мм.

Из внутренней части термически обработанных образцов бралась стружка для определения содержания бора в сплавах, который находился колориметрическим методом.

Изучение микроструктуры термически обработанных образцов позволяет считать, что предельная растворимость бора в кобальте при эвтектической температуре составляет не более 0,03%.

Следует заметить, что методика определения растворимости бора путем иффузионного насыщения металла с последующей выдержкой при температуре, близкой к эвтектической, и анализом содержания бора в твердом астворе (как это было сделано Никольсоном (5) при определении растворимости бора в железе) для данной системы не совсем пригодна, так как трудно получить на границе с борированным слоем структуру однородного твердого раствора без включений боридной фазы.

При насыщении бором поверхностного слоя цилиндрического образца з кобальта К000 даже при 700° наблюдается проникновение бора преимущественно по границам зерен с образованием вытянутых к центру шлифа оридов. Выдержка при более высоких температурах приводит к интенсивному распространению боридов по границам зерен, достигающих за 12—16 час. при 1000° середины образца диаметром 8 мм.

На основании полученных результатов мы построили диаграмму состояния системы кобальт — бор до 8,5% B (рис. 3).

Диаграмма эта отличается от диаграммы работ (¹) наличием соединения Co_3B и перитектической реакции при 1110°.

Неточное построение диаграммы авторами работ (¹) и (²) может быть объяснено использованием недостаточно чистых компонентов, трудностями получения хороших рентгенограмм со шлифов и очень медленным протеканием перитектической реакции в системе кобальт — бор.

На рис. 4 приведены микрофотографии сплавов К50 и К33, содержащих соответственно 5 и 6,1% бора, после охлаждения в вакуумной печи с выключенным нагревателем. При таком охлаждении оба сплава имеют неравновесные принципиально одинаковые трехфазные структуры, состоящие из светлой составляющей — соединения Co_2B, темной составляющей — Co_3B и эвтектики.

Это заключение о структуре находится в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа.

Микроструктура была выявлена путем электролитического травления в растворе $KMnO_4$. При использовании в качестве реактива для травления 10% раствора азотной кислоты, который применялся авторами работы (¹), не удается различить в структуре соединения Co_2B и Co_3B. Равновесную структуру быстро охлажденные сплавы могут получить путем длительного отжига при 1000°.

В результате проведенных исследований установлено существование соединения Co_3B, определена максимальная растворимость бора в кобальте и построена новая диаграмма системы Co — Co_2B.

Автор выражает глубокую благодарность проф. И. И. Корнилову за интерес к работе и Е. М. Алымовой и А. Р. Абезгауз за помощь в выполнении эксперимента.

Военно-воздушная инженерная академия
им. Н. Е. Жуковского

Поступило
2 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. П. Чижевский, Б. А. Шмелев, Тр. Московск. инст. стали им. И. В. Сталина, 17, 3 (1940). [2] W. Köster, U. W. Mulfinger, Zs. Metallkunde, 30, 348 (1938). [3] П. Т. Коломыцев, ДАН, 124, № 6, 1247 (1959). [4] П. Т. Коломыцев, Н. В. Москалева, С. А. Стрекопытов, Сборн. научн. статей по жаропрочным сплавам, М., в. 734, (1958). [5] M. E. Nicolson, Trans. Am. Inst. Mining Metal. Eng., 200, 185 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ХИМИЯ

В. М. КРАВЧЕНКО и И. С. ПАСТУХОВА

ИСТЕМЫ 3-МЕТИЛИЗОХИНОЛИНА С БЕНЗОЛОМ, НАФТАЛИНОМ, 2-МЕТИЛНАФТАЛИНОМ И ИНДОЛОМ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 7 IX 1959)

О фазовых равновесиях в системах с участием азотистых компонентов аменноугольной смолы опубликовано мало данных. Фазовые диаграммы, ключающие 3-метилизохинолин, вообще нам не встречались.

Среди пяти взятых нами для работы веществ образец 2-метилнафталина ыл синтетического происхождения, остальные четыре коксохимические.

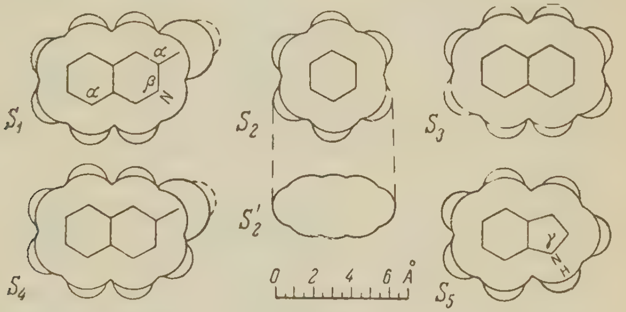


Рис. 1. Сечения моделей молекул: S_1 — 3-метилизохинолин, S_2 и S'_2 — бензол, S_3 — нафталин, S_4 — 2-метилнафталин, S_5 — индол

се они подвергались тщательной очистке, для составления смесей испольовались фракции, плавившиеся и кристаллизовавшиеся в интерале ±0,1°; температуры плавления очищенных препаратов приведены в абл. 1.

Равновесие жидкость — кристаллы изучалось термическим анализом, опровождавшимся визуальными наблюдениями, применялась лабораторая установка по схеме (1). Ряд смесей исследовался также с помощью спеиально сконструированного дилатометра, подключавшегося к ультраермостату. Характеристика некоторых расплавленных смесей получена утем определения коэффициента преломления n_D рефрактометром типа ббе.

Параметры кристаллической решетки 3-метилизохинолина нам не изветны. При обсуждении найденных типов фазовых диаграмм учтем химичекое взаимодействие компонентов и сопоставим форму и размеры моделей х молекул.

На рис. 1 изображены сечения моделей молекул, видно, в частности, ходство 3-метилизохинолина и 2-метилнафталина Модели на рис. 1 остроены по известным (2,3) данным (усредненным) для валентных свяей (Å): $C—C_{ар}$ 1,4, $C_{ар}—H$ 1,08, $C_{ар}—C_{ал}$ 1,5, C—N 1,37, —NH 1,42; валентных углов: ∠α 120°, ∠β 119°, ∠γ 108° и межмо-

Таблица 1

Двойные системы 3-метилизохинолина с бензолом, нафталином, 2-метилнафталином, индолом ($x_в$ — вес.%, $x_м$ — мол.% 3-метилизохинолина, t_1 — температура начала кристаллизации, t_2 — окончания кристаллизации

$x_в$	$x_м$	t_1	t_2	$x_в$	$x_м$	t_1	t_2
3-метилизохинолин — бензол							
100,00	100,0	65,7	65,7	45,55	31,3	19,1	—3,3
94,82	90,9	61,2	3,5	37,68	24,8	12,2	—3,3
88,13	80,2	55,4	—	28,91	18,2	2,2	—3,3
81,75	70,9	50,3	—	23,29	14,2	—3,3	—3,3
73,07	59,7	43,1	3,5	20,40	12,3	—2,4	—3,3
67,31	52,9	38,1	—	16,94	10,0	—1,0	—3,3
61,20	46,3	32,7	—3,3	0,00	0,0	5,5	5,5
53,30	38,4	25,9	—3,3	—	—	—	—
3-метилизохинолин — нафталин							
100,00	100,0	65,7	65,7	49,38	46,6	44,8	35,5
90,38	89,3	59,0	—	36,71	34,2	55,9	35,5
88,67	87,5	57,3	50	29,80	27,5	61,6	35,5
82,65	81,0	53,4	40	21,15	19,4	68,0	35,5
75,50	73,4	48.0	35,5	15,61	14,2	72,0	41
69,22	66,8	43,0	35,5	13,65	12,4	73,0	47
61,16	58,5	37,0	35,5	10,55	9,5	74,9	56
59,00	56,3	35,5	35,5	4,69	4,2	78,0	69
56,48	53,7	37,9	35,5	0,00	0,0	80,2	80,2
3-метилизохинолин — 2-метилнафталин							
100,00	100,0	65,7	65,7	50,41	50,3	40,0	37,7
92,47	92,4	62,5	60	44,12	44,0	37,5	34,8
87,16	87,0	59,9	57	37,41	37,3	34,6	31,6
86,10	86,0	59	56	30,70	30,6	31,3	29
81,28	81,2	57	54	26,51	26,4	28,8	28,6
74,89	74,8	53,8	51	22,58	22,4	28,8	28,6
70,04	69,9	51	48	17,92	17,8	29,8	29
62,15	62,1	46,9	43,8	8,35	8,2	39,7	31
56,10	56,0	43,5	41	0,00	0,0	34,4	34,4
55,00	54,8	43	40	—	—	—	—
3-метилизохинолин — индол							
100,00	100,0	65,7	65,7	54,50	49,5	—	46
95,16	94,2	62	58	54,00	49,1	46,7	45
89,43	87,4	57	49	53,22	48,2	—	44
87,98	85,7	55,7	—	51,74	46,7	46,0	43
85,76	83,1	53	40	51,24	46,3	45,8	—
81,52	78,3	47,3	—	47,68	42,7	44,1	22
76,81	73,1	40,2	34,2	38,50	33,9	37,2	22
73,82	69,8	34,2	34,2	32,28	28,0	30,5	22,3
69,63	65,2	38,8	34,2	28,40	24,5	24,6	22,3
65,49	60,8	41,7	34,2	26,83	23,1	22,3	22,3
62,08	57,2	44,1	34	25,10	21,5	24,6	22,3
58,17	53,2	45,9	34	22,62	19,3	26,3	22,3
55,70	50,7	46,9	43	16,90	14,3	35,2	22
55,23	50,3	47,0	46	9,80	8,2	42,6	—
54,70	49,7	46,8	—	0.00	0,0	53,0	53

лекулярных радиусов (Å): R_C 1,8, R_H 1,17, R_N 1,57. «Толщина» всех моделей близка к таковой у бензола (сечение S_2' на рис. 1) ~ 3,6 Å По этим данным были найдены площади сечения S Å^2 и объемы V Å^3 моделей молекул.

Результаты термического анализа и дилатометрических опытов, дополняющие друг друга, сведены в табл. 1 и представлены на рис. 2 в вид иаграмм t, x (t — температура равновесия, x — концентрация). На рис. 2 анесены также линиями «две точки — тире» и диаграммы n_D^t, x.

Система 3-метилизохинолин — бензол: фазоая диаграмма (рис. 2, *1*) и табличные данные характеризуют эвтекический вид равновесий. Эвтектика содержит 14,2 мол. % гетероцикла, ристаллизуется при —3,3°. Простой эвтектике отвечает весьма значительое расхождение формы (рис. 1) и размеров компонентов: $S_1/S_2 \simeq 1{,}58$ и $_1/V_2 \simeq 1{,}67$.

Диаграмма имеет малую выпуклость по отношению к оси состава т. е. близка к типу I по В. Я. Аносову (⁴)) с относительно незначительным тклонением от прямой. Это отклонение, озможно, связано с небольшой сольваацией.

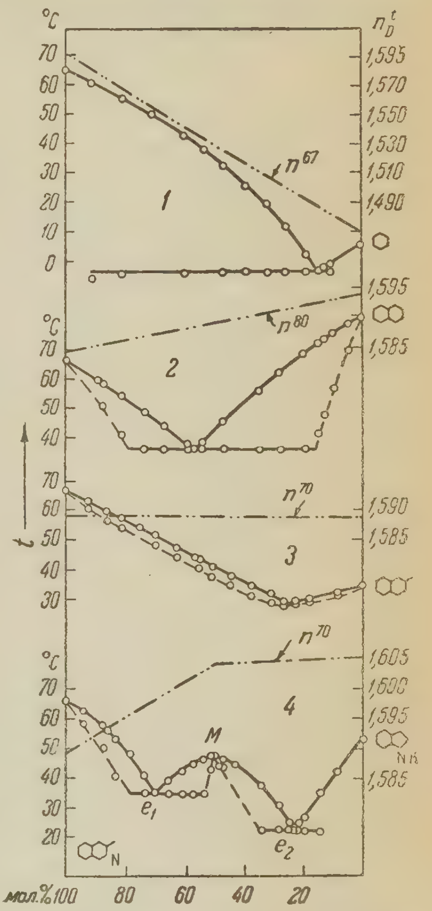


Рис. 2. Диаграммы tx и n_D^t, x систем 3-метилизохинолина с бензолом (*1*), нафталином (*2*), 2-метилнафталином (*3*), индолом (*4*)

В системе 3-метилизохиолин—нафталин найдены ограиченные твердые растворы, образуюцие эвтектику при 35,5° с содержанием 6,3 мол. % гетероцикла (табл. 1, рис. , *2*). Здесь отношения сечений и объеов моделей молекул не превышают 0%: $S_1/S_3 \sim 1{,}06$, $V_1/V_3 \sim 1{,}09$. Диаграма $n_D^{80°}$, x — наклонная прямая, тип I.

Система 3-метилизохиноин — 2-метилнафталин. Иследованные смеси кристаллизовались плавились) в узких температурных граицах, порядка 1—2° со стороны 2-метилафталина и 3—4° со стороны гетероцика. Фазовая диаграмма (рис. 2, *3*) иллютрирует твердые растворы с минимумом ри 28,5° и содержании 3-метилизохиноина ~24 мол. %. Отличие этого типа азовых равновесий от предыдущих хоошо согласуется с уменьшением структурных отличий компонентов: $S_1/S_4 \sim$ $\sim 0{,}97$, $V_1/V_4 \sim 0{,}97$. Диаграмма n_D^{70}, x десь также типа I, но с редкой особенностью — она горизонтальна, т. е. доказывает оптическое сходство компонентов жидкой фазе.

Система 3-метилизохинолин — индол. Найдено молекулярное соединение 1 : 1, находящееся равновесии с расплавом при ~47° точка M на рис. 1, *4*); для его кристаллизации требовалась многочасовая выдержка переохлажденных расплавов (сутки и больше), если не пользоваться затравками — кристалликами предварительно образованного комплекса. На фазовой диаграмме (рис. 2, *4*) тмечены две эвтектики — $e_1 \sim 34°$ и $e_2 \sim 22{,}5°$, образованные ограниченными твердыми растворами молекулярного соединения с исходными компонентами. Возникновение соединения — результат взаимодействия необбщенной пары электронов азота 3-метилизохинолина с водородом иминной группы индола. Сопоставление формы S_1 и S_5 (рис. 1) показывает, что стерических препятствий к комплексообразованию нет (здесь $S_1/S_5 \sim$ $\sim 1{,}20$, $V_1/V_5 \sim 1{,}16$). Аналогичное соединение найдено в системе изохинолин — индол (⁵).

Диаграмма n_D^{70}, x на рис. 2, *4* состоит из двух пересекающихся линий близких к прямым,— тип III, отражает наличие молекулярного соединения в жидкой фазе.

Донецкий индустриальный институт

Поступипо
28 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. М. Кравченко, ЖФХ, **13**, 133 (1939). [2] J. M. Robertson, Organic Crystals and Molecules, N.-J., 1953. [3] А. И. Китайгородский, Органическа кристаллохимия, М., 1955. [4] В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физикохимического анализа, М., 1947, стр. 169. [5] В. М. Кравченко И. С. Пастухова, ЖФХ, **24**, 1191 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ХИМИЯ

В. Г. КРЮЧКОВА и С. В. ЗАВГОРОДНИЙ

АЛКИЛИРОВАНИЕ 4-ФТОРАНИЗОЛА ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ BF_3, $BF_3 \cdot H_3PO_4$ И $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 2 X 1959)

Продолжая исследования в области химии алкилгалоидфенолов и их лкиловых эфиров (¹), мы изучили реакцию алкилирования 4-фторанизола ропиленом, псевдобутиленом и циклогексеном в присутствии фтористого ора и его молекулярных соединений с ортофосфорной кислотой и этилоым эфиром. По вопросу алкилирования алкиловых эфиров фторфенолов литературе нет данных. Как показали наши исследования, 4-фторанизол чень легко алкилируется указанными олефинами (значительно легче, чем енол и анизол). При этом образуется смесь моно- и диалкилфторанизолов очти с количественным выходом. Наиболее сильным ориентантом является етоксильная группа, поэтому монозамещенные фторанизола представляют -алкил-4-фторанизолы, а дизамещенные — 2,6-диалкил-4-фторанизолы. еакция не сопровождается полимеризацией олефинов и другими побочныи процессами. Продукты светлые, после соответствующей обработки и росушки перегоняются в вакууме нацело без какого-либо остатка в переонной колбе. Разделение продуктов идет довольно легко, моно- и диалкилторанизолы уже при первой перегонке алкилата перегоняются в пределах ескольких градусов.

В реакции 4-фторанизола с пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ молярных отношениях, равных 2 : 1 : 0,4, температура в пределах 0—80° не влияет на общий выход моно- и диизопропилфторанизолов, коорый составляет 95% теоретического. Но при более низкой температуре иизопропилфторанизол получается с большим выходом. Так, с наиболее ысоким выходом в 40% от теоретического 2,6-диизопропил-4-фторанизол ля указанных соотношений реагентов и катализатора получается при темературе 40°. Количество катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в пределах 0,1—0,4 моля на 1 моль пропилена не дает резкой разницы в выходах продуктов лкилирования. С несколько более высокими выходами моно- и диизопропилторанизолы получаются при взаимодействии фторанизола с пропиленом и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 2 : 1 : 0,3 при 60°. Большое лияние на состав алкилата оказывают молярные отношения реагентов. Чем больше отношение 4-фторанизола к пропилену, тем ниже выход 2,6-дизопропил-4-фторанизола. С наиболее высоким выходом (89%) 2-изопроил-4-фторанизол получается при молярных отношениях фторанизола, ропилена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 5 : 1 : 0,6. Выход диизопропилфторанизоа при этом составляет только 11% от теоретического.

4-Фторанизол с псевдобутиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ также обраует смесь 2-втор.-бутил-4-фторанизола (III) и 2,6-ди-втор.-бутил-4-фтораниола (IV). Лучшими условиями, при которых (III) и (IV) получаются с выхоом соответственно 76 и 20% от теоретического, являются молярные отноения 4-фторанизола, псевдобутилена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 4 : 1 : 0,4, емпература 60° и время введения псевдобутилена 2,3 л/час. С увеличением олярных отношений 4-фторанизола от 2 до 4 молей на 1 моль псевдобутиена повышается выход (III) и остается практически неизменным выход

(IV). В отличие от реакции с пропиленом в данном случае количеств $BF_3 \cdot H_3PO_4$ 0,1 моля на 1 моль псевдобутилена является неэффективны

Весьма активным катализатором алкилирования 4-фторанизола псевдобутиленом является свободный фтористый бор. Так, при взаимодействи 4-фторанизола с псевдобутиленом в присутствии BF_3 в молярных отношениях, равных 2 : 1 : 0,4, при 80° и времени введения псевдобутилен 1,5 л/час, (III) и (IV) получаются с выходом соответственно 65 и 35% теоретического. При 30° выход (III) и (IV) понижается и соответственно составляет 50 и 18% от теоретического. В 3—4 раза менее эффективным катализатором алкилирования 4-фторанизола псевдобутиленом оказался эти эфират фтористого бора. Так, при взаимодействии 4-фторанизола с псевдобутиленом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равны 2 : 1 : 0,4, при 80° получается только один продукт 2-втор.-бутил-4-фторанизол с выходом 26% от теоретического. При повторном использовани катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в этой реакции общий выход продуктов остаетс таким же, но состав их несколько изменяется в сторону повышения выход (IV) и понижения выхода (III).

При алкилировании 4-фторанизола циклогексеном получаются жидки 2-циклогексил-4-фторанизол (V) и кристаллический 2,6-дициклогексил-4-фторанизол (VI). Общий выход продуктов с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO$ колеблется от 95 до 100%. Относительное содержание (V) и (VI) в смеси зависит от молярных отношений реагентов, количеств катализатора и температуры, но, как и в реакции с пропиленом и псевдобутиленом, независим от условий в смеси всегда преобладает 2-циклогексил-4-фторанизол. С увеличением молярных отношений 4-фторанизола от 2 до 5 молей на 1 моль циклогексена и 0,4 моля $BF_3 \cdot H_3PO_4$ закономерно повышается выход (V) с 63 до 86% и понижается выход (VI) от 41 до 16% от теоретического. Температура в пределах 40—80° и в этой реакции почти не влияет как на общи выход, так и на их состав. Количества катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ от 0,2 д 0,4 моля на 1 моль олефина при 60° позволяют получать (V) и (VI) почт с количественным выходом. 0,1 моля $BF_3 \cdot H_3PO_4$ на 1 моль циклогексена 2 моля 4-фторанизола при 60° плохо активирует реакцию. Выход в это случае (V) и (VI) составляет соответственно 26 и 8% от теоретического. Наиболее благоприятными условиями для образования (V) являются: молярные отношения 4-фторанизола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равны 5 : 1 : 0,4, температура 60° и время прибавления циклогексена 0,1 моля/час При этих условиях (V) получается с выходом 85% от теоретического. 2,6-Дициклогексил-4-фторанизол с наиболее высоким выходом 35—40° получается при взаимодействии 4-фторанизола с циклогексеном и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 2 : 1 : 0,4, и температуре 60—80°.

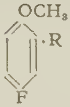
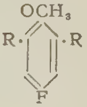
Этилэфират фтористого бора по сравнению с $BF_3H_3PO_4$ в аналогичны условиях является в 2 раза менее активным катализатором.

Экспериментальная часть

Необходимый для реакции 4-фторанизол получался диазотированием *п*-анизидина и последующим разложением тетрафторбората *п*-метоксифенилдиазония (2). Имел т. кип. 155—156°, d_4^{20} 1,1044; n_D^{20} 1,4878. Пропилен получался дегидратацией изопропилового спирта, псевдобутилен, циклогексе и катализаторы получались как ранее (3). Алкилирование проводилось следующим образом. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и газовводной трубкой (при алкилировании пропилено и псевдобутиленом) или капельной воронкой (при проведении реакци с циклогексеном), вносилось отвешенное количество безводной ортофосфорной кислоты и насыщалось фтористым бором до привеса, соответствующег 15—20%-му избытку BF_3 против формулы $BF_3H_3PO_4$. Затем прибавлялос определенное количество 4-фторанизола; реакционная смесь в виде прозрачной, почти бесцветной жидкости (4-фторанизол хорошо смешивается с ката изатором) нагревалась до заданной температуры и при энергичном переме- ивании вводился олефин. В реакции с циклогексеном реакционная смесь ›вольно быстро окрашивалась и к концу реакции становилась темно-корич- евого цвета. После введения заданных количеств олефина смесь перемеши- лась в течение 2 час. при температуре опыта, оставлялась стоять 12 час., иешивалась с бензолом и обрабатывалась водой, 5% раствором соды, снова одой, сушилась хлористым кальцием и перегонялась. После испарения ензола и не вступивших в реакцию исходных соединений моно- и диалкил- торанизолы обычно перегонялись в узком температурном интервале. В кол- е никаких других продуктов не оставалось. В случае циклогексилпроиз- одных из реакционной смеси отгонялся только моноциклогексилфторани- л, а дициклогексилфторанизол оставлялся в перегонной колбе. При ком- атной температуре он быстро кристаллизовался в виде бесцветных или ветло-желтого цвета игл. Для каждого опыта бралось 0,1 моля олефина соответствующие количества 4-фторанизола и катализаторов. Наиболее арактерные опыты суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Алкилирование 4-фторанизола олефинами

Олефин	Катализатор	Молярные отношения фторанизола, олефина и катализатора	Т-ра реакции, °C±2°	Выход, % от теории	
					
Пропилен	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1:1:0,4	80	63,9	22,4
		2:1:0,1	60	57,7	32,6
		2:1:0,2	60	61,0	29,7
		2:1:0,3	60	64,3	33,7
		2:1:0,4	40	55,3	39,7
		2:1:0,4	60	63,2	32,0
		2:1:0,4	80	62,7	31,6
		3:1:0,3	60	61,7	25,1
		3:1:0,4	60	71,7	23,3
		3:1:0,4	60	73,0	26,1
		3:1:0,5	60	71,1	28,2
		4:1:0,4	60	68,7	23,4
		4:1:0,5	60	84,6	14,8
		5:1:0,4	60	70,7	19,9
		5:1:0,6	60	88,8	11,0
Псевдобутилен	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1:1:0,4	80	53,0	16,2
		1:1:0,4 *	80	48,5	22,0
		2:1:0,1	80	Следы	
		2:1:0,2	80	57,5	18,9
		2:1:0,3	80	56,9	30,8
		2:1:0,4	80	58,7	18,8
	BF_3	2:1:0,4	80	64,7	35,3
	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	2:1:0,4	80	25,9	—
	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2:1:0,4	60	55,2	30,8
	BF_3	2:1:0,4	30	49,7	17,8
		2:1:0,5	80	45,3	31,6
	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	3:1:0,4	80	70,3	21,4
		3:1:0,4	60	69,4	23,7
		4:1·0,4	60	75,7	20,1
		5:1:0,4	60	67,6	14,0
		5:1:0,5	60	72,4	22,8
		5:1:0,6	60	72,0	17,6
Циклогексен	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2:1:0,1	60	25,6	8,2
		2:1:0,2	60	64,9	32,5
		2:1:0,3	60	62,0	34,3
		2:1:0,3	80	56,4	39,1
		2:1:0,4	40	61,2	37,9
		2:1:0,4	60	63,4	36,6
		2:1:0,4	80	64,3	34,3
	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	2:1:0,4	80	31,3	17,5
	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	3:1:0,4	60	71,1	29,4
		4:1:0,4	60	80,4	19,6
		5:1:0,4	60	85,8	14,2
		5:1:0,6	60	81,5	16,8

---

* Катализатор от предыдущего опыта. R — изопропил, втор.-бутил или циклогексил.

Продукты алкилирования очищались повторной перегонкой (дицикл гексилфторанизол — перекристаллизацией из этилового спирта). Моноалки фторанизолы деметилировались в соответствующие 2-алкил-4-фторфенол В табл. 2 приводятся физико-химические константы полученных моно- и д алкилфторанизолов, а также 2-алкил-4-фторфенолов, полученных демет лированием соответствующих моноалкилфторанизолов.

Таблица 2

№№ п.п.	Соединение	Т-ра кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}
I	2-Изопропил-4-фторанизол	67°/5	1,0624	1,4880
II	2,6-Диизопропил-4-фторанизол	95°/7	1,0363	1,4865
III	2-Втор.-бутил-4-фторанизол	73 — 74°/3	1,0234	1,4870
IV	2,6-Ди-втор.-бутил-4-фторанизол	104 — 105°/3	0,9660	1,4830
V	2-Циклогексил-4-фторанизол	123°/5	1,0741	1,5142
VI	2,6-Дициклогексил-4-фторанизол	Т.пл. 98 — 99°		
VII	2-Изопропил-4-фторфенол	75 — 77°/4 (Т.пл. 42°)	1,0944	1,5048
VIII	2-Втор.-бутил-4-фторфенол	92°/4	1,1076	1,5022
IX	2-Циклогексил-4-фторфенол	104 — 105°/2	1,1231	1,5300

Отсутствие в изученной реакции побочных процессов, высокие выход продуктов и легкость выделения их в чистом виде позволяют нам рекомен довать алкилирование 4-фторанизола олефинами в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO$ в качестве удобного препаративного метода получения 2-алкил- и 2,6-диал кил-4-фторанизолов.

Воронежский государственный университет

Поступило
2 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. В. Завгородний, В. Г. Крючкова, ЖОХ, 28, 1340 (1959) [2] А. Роэ, Органические реакции, Сборн. 5, 173 (1951). [3] С. В. Завгородний В. Г. Крючкова, ЖОХ, 27, 330 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

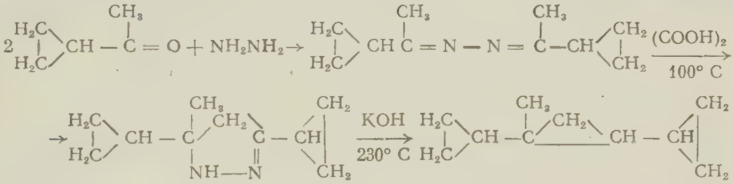
ХИМИЯ

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, В. Г. ГЛУХОВЦЕВ
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ 1-МЕТИЛ-1,2-ДИЦИКЛОПРОПИЛЦИКЛОПРОПАНА

В литературе описано много углеводородов с одной циклопропильной
уппой, только пять углеводородов с двумя циклопропильными группа-
и (1) и не упоминается ни одного углеводорода с тремя и более циклопро-
ильными группами в молекуле. Это объясняется трудностями синтеза по
вестным путям такого рода соединений, например 1-метил-1,2-дициклопро-
илциклопропана. Наиболее изученный путь синтеза циклопропановых
глеводородов по схеме: α, β-непредельный кетон → пиразолин → углеводо-
д,— в данном случае оказался непригодным для синтеза углеводорода
ремя рядом находящимися циклопропильными группами из-за трудности
лучения и малой устойчивости соответствующего исходного непредель-
го кетона — 1,3-дициклопропил-бутен-2-она-1 (2).

В связи с этим мы выбрали другой путь синтеза этого циклопропанового
леводорода по схеме:



сходный метилциклопропилкетон готовился по описанной нами методике
, причем увеличение масштаба опыта не вызвало снижения выхода метил-
клопропилкетона. Исходя из метилциклопропилкетона, мы впервые син-
зировали соответствующий кетазин с выходом 93%. Кетазин метилцикло-
опилкетона практически не изменяется при нагревании до кипения с
ОН, $CHCl_3$ и $KHSO_4$. Можно было предполагать, что применение щавеле-
й кислоты в качестве катализатора изомеризации кетазина метилцикло-
опилкетона могло вызвать раскрытие циклопропильного кольца, как это
еет место при действии кислот на циклопропановые карбинолы (4).

Однако, как оказалось, изомеризация кетазина метилциклопропилкетона
пиразолин под действием эквимолекулярного количества щавелевой кис-
ты при 100° происходит без раскрытия триметиленового кольца, что
дтверждается отсутствием в спектре комбинационного рассеяния света,
лученного углеводорода характеристической частоты в области 1600 –
40 $см^{-1}$. В случае недостатка щавелевой кислоты соответствующая часть
тазина возвращается из реакции неизмененной. При стоянии в течение двух
ток без нагревания в контакте с щавелевой кислотой и последующей об-
ботке раствором щелочи кетазин почти полностью распадается до исход-
го метилциклопропилкетона. Добавление метилциклопропилкетона в на-
ле реакции не уменьшает распада кетазина, но улучшает условия переме-
вания кетазина с кислотой.

С увеличением времени нагревания смеси кетазина с кислотой увеличи-
ется образование полимерных продуктов. С другой стороны, уменьшение
приводит к снижению выхода пиразолина.

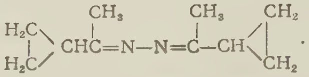
Для каждого кетазина существует, по-видимому, свое оптимальное дл
изомеризации время нагревания. Для кетазина метилциклопропилкетон
оно составляет 1,5—2 часа. При хорошем перемешивании нет необходим
сти в избытке щавелевой кислоты. Избранные нами условия синтеза позв
лили получить 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропан с выходом 52%
Рассмотрение особенностей спектра комбинационного рассеяния света да
ного углеводорода позволяет сделать вывод о наличии цис- и трансформ.

Экспериментальная часть

Ацетопропилхлорид получен из 1111 г ацетопропилово
спирта и 2200 мл соляной кислоты, насыщенной хлористым водородом (
1350 мл HCl и 1050 мл H_2SO_4) в количестве 994 г с выходом 76% (3).

Метилциклопропилкетон получен из 2040 г ацетопропи
хлорида и 1880 г гранулированного химически чистого KOH в количест
1337 г с выходом 93,8% (3).

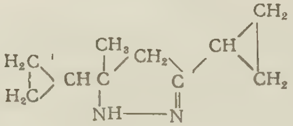
Кетазин метилциклопропилкетона



К 420 г метилциклопропилкетона добавлено при перемешивании 125 г ги
разингидрата в 135 мл этилового спирта. Затем смесь нагревалась при перем
мешивании 10 час. на кипящей водяной бане. Верхний слой совместно с эфи
ными вытяжками из нижнего слоя высушены едким кали. После разгон
выделено 6,3 г метилциклопропилкетона, 16,5 г алкилиденгидразина мети
циклопропилкетона и 381 г (93%) кетазина метилциклопропилкетона ст. ки
137° (44 мм); n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 0,9456; *MR* найдено 52,29; вычислено 52, 58.

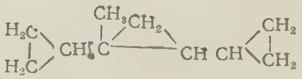
Найдено %: C 73,06; 73,19; H 9,83; 9,87
$C_{10}H_{16}N_2$. Вычислено %: C 73,12; H 9,81

5-Метил-3,5-дициклопропилпиразолин



К 45 г сухой щавелевой кислоты была добавлена при перемешивании сме
из 82 кетазина метилциклопропилкетона и 42 г метилциклопропилкетон
Содержимое колбы нагревалось при перемешивании 1,5 час. на кипящей в
дяной бане и затем охлаждалось ледяной водой. После этого в колбу добавля
ся раствор щелочи (100 г KOH в 150 мл воды) и содержимое колбы 5 раз экстр
гировалось эфиром. Эфирные вытяжки (750 мл) высушены едким кали. Посл
отгонки эфира выделено 66 г метилциклопропилкетона и 38 г (46,3%) п
разолина с т. кип. 136° (37 мм); n_D^{20} 1,5120; d_4^{20} 0,9603; *MR* найдено 51,3
вычислено 51,77. Элементарный анализ соединения не производился, та
как даже при комнатной температуре было заметно выделение из него азот

1-метил-1,2-дициклопропилциклопропан



125 г 5-метил-3,5-дициклопропилпиразолина были медленно перегнаны
230° над 9 г гранулированного едкого кали в стеклянной колбе. Едк
кали добавлялось по мере необходимости порциями по 3 г. После сушки е
ким кали продукт был разогнан в вакууме. Углеводородная фракция был

рижды промыта 50%-й уксусной кислотой (по 20 мл), нейтрализована со-
ой и высушена над едким кали. После 5-кратной разгонки в вакууме полу-
ено 25 г (52% в расчете на вошедший в реакцию пиразолин) 1-метил-1,2-
иклопропилциклопропана с т. кип. 80° (49 мм); 158° (753 мм); n_D^{20} 1,4574;
^{20} 0,8504; *MR* найдено 43,66; вычислено 44,11 ([5]).

Найдено %: C 88,19; 88,12; H 11,68; 11,69
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C 88,16; H 11,84

пектр комбинационного рассеяния света 1-метил-1,2-дициклопропилци-
лопропана *.

Δν, см$^{-1}$: 262 (1); 319 (3ш); 374 (1); 435 (2ш); 464 (1); 521 (0); 555 (0); 588 (0); 641
5ш); 657 (3ш); 743 (5ш); 783 (1); 822 (5ш); 858 (4ш); 890 (5ш); 911 (8ш); 952 (4);
68 (1ш); 1020 (1ш); 1047 (2ш); 1113 (2ш); 1152 (1); 1175 (3ш); 1196 (10); 1212 (8);
242 (1); 1289 (2ш); 1326 (1); 1384 (3ш); 1405 (4ш); 1432 (4); 1458 (5); 1487 (6); 2870
1); 2914 (0ш); 3000 (10); 3052 (5).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Мещеряков, В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 780.
S. C. Bunce, J. Am. Chem Soc., 77, 6616 (1955). [3] А. П. Мещеряков,
. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1490. [4] Т. А. Фаворская,
. В. Щербинская, ЖОХ, **23**, 1485 (1953). [5] A. J. Vogel, W. T. Gress-
ell, G. H. Jeffery, J. Leicester, J. Chem. Soc., **1952**, 514.

---

* Спектр снят Ю. П. Егоровым, которому авторы выражают благодарность.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ХИМИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ и В. А. ДОРОХОВ

О ДЕЙСТВИИ ДИБОРАНА НА ЭФИРЫ ДИАРИЛ- И АРИЛБОРНЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 30 IX 1959)

Реакции между дибораном и борорганическими соединениями мало исследованы. Шлезингер и сотрудники (^{1},^{2}) нашли, что бортриалкилы (триметил-, триэтил- и три-*н*-пропилбор) реагируют с дибораном с образованием моно-, ди-, три- и тетраалкилдиборанов. Виберг, Эванс и Нот (^{3}) установили что трифенилбор также способен реагировать с дибораном, но при боле жестких условиях (40—100°, 2—4 атм.), причем получается 1,2-дифенилдиборан. Это же соединение авторы получили восстановлением фенилбордихлорида литийборгидридом (^{3}).

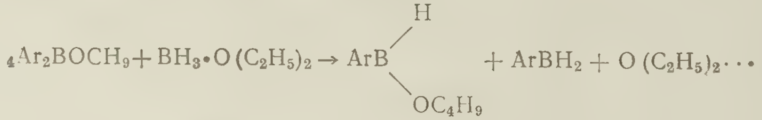
Нами исследованы реакции между дибораном и бутиловыми эфирами диарил- и арилборных кислот в эфирной среде при комнатной температуре Эфиры диарилборных кислот реагируют с дибораном в этих условиях с образованием 1,2-диарилдиборанов согласно следующему уравнению:

$$3Ar_2BOC_4H_9 + 2B_2H_6 = 3\,(Ar\,BH_2)_2 + B\,(OC_4H_9)_3 \qquad (1$$
$$Ar = C_6H_5,\ \textit{п}\text{-}ClC_6H_4,\ \alpha\text{-}C_{10}H_7.$$

Таким путем были получены 1,2-дифенилдиборан, 1,2-ди-*п*-хлорфенилдиборан и 1,2-ди-α-нафтилдиборан с выходами 75—81%, считая на уравнени (1). Очень вероятно, что в эфирной среде диборан реагирует не как таковой а в виде комплексного соединения борана с эфиром $BH_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Способность диборана образовывать с простыми эфирами эфираты борана отмечалась различными авторами (^{4},^{5},^{6}). В пользу такого предположения говорит то, что в эфирной среде диборан с большей легкостью вступает, например, в реакции с олефиновыми углеводородами, чем в отсутствие эфиров. Первая стадия реакции между эфирами диарилборных кислот и эфиратом борана заключается в замещении алкоксильной группы на водород и образовании диарилборана и алкоксиборана

$$Ar_2BOC_4H_9 + BH_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \rightarrow Ar_2BH + C_4H_9OBH_2 + O\,(C_2H_5)_2 \cdots \qquad (2)$$

Другой вариант первой стадии реакции, предусматривающий замещение в эфире арильной группы на водород и образование в качестве промежуточного соединения арилалкоксиборана,



$${}_4Ar_2BOCH_9 + BH_3 \cdot O\,(C_2H_5)_2 \rightarrow ArB\begin{matrix} H \\ OC_4H_9 \end{matrix} + ArBH_2 + O\,(C_2H_5)_2 \cdots \qquad (3)$$

исключается на том основании, что нижерассмотренные реакции диборана с эфирами арилборных кислот, в которых образуются на первой стадии арилалкоксибораны, приводят к получению 1,2-диарилдиборанов с значительно меньшими выходами.

Во второй стадии процесса образовавшийся диарилборан реагирует в ою очередь с эфиратом борана, превращаясь в арилборан, который димеизуется в 1,2-диарилдиборан

$$Ar_2BH + BH_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \rightarrow (ArBH_2)_2 + O(C_2H_5)_2 \cdots \tag{4}$$

Возникающий по уравнению (2) бутоксиборан почти полностью превращается в трибутилборат. По количеству водорода, получающегося при гидолизе маточного раствора после отделения 1,2-диарилдиборана (с учетом ставшегося растворенным в нем 1,2-диарилдиборана), можно судить, что олько 5—10% бутоксиборанов ($C_4H_9OBH_2$ или $(C_4H_9O)_2BH$) остатся не превращенными в ортоборат. Наиболее вероятно, что бутоксиоран превращается в ортоборат путем диспропорционирования, причем станавливается равновесие между дибутоксибораном и бутилборатом, сильо сдвинутое вправо

$$4C_4H_9OBH_2 \rightarrow 2(C_4H_9O)_2BH + B_2H_6,$$

$$6(C_4H_9O)_2BH \rightleftarrows 4(C_4H_9O)_3B + B_2H_6 \cdots \tag{5}$$

пользу этого предположения говорят данные по изучению действия метаола на диборан (⁷), согласно которым при этом получается диметоксиборан жидком состоянии, быстро превращающийся при 0° в метилборат. Однако е исключено, что частично бутоксиборан может реагировать с исходным фиром диарилборной кислоты по следующим уравнениям:

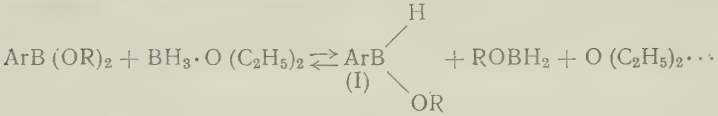
$$Ar_2BOC_4H_9 + C_4H_9OBH_2 = Ar_2BH + (C_4H_9O)_2BH,$$

$$Ar_2BOC_4H_9 + (C_4H_9O)_2BH = Ar_2BH + (C_4H_9O)_3B.$$

При действии диборана на эфиры арилборных кислот также получаются ,2-диарилдибораны с той, однако, существенной особенностью, что их выход в данном случае составляет только около 50% (считая по уравнению (6)) даже при применении избытка диборана 20—25% исходного эфира неизенно не входит в реакцию.

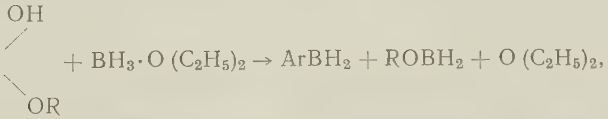
$$6ArB(OR)_2 + 4BH_3 \cdot O(C_2H_5)_2 = 3(ArBH_2)_2 + 4B(OR)_3 + 4O(C_2H_5)_2. \tag{6}$$

По-видимому, первая стадия процесса (7) является обратимой реакцией,



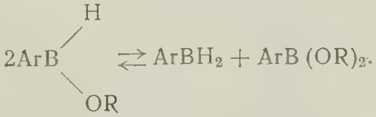
$$ArB(OR)_2 + BH_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \rightleftarrows \underset{(I)}{ArB{<}^{H}_{OR}} + ROBH_2 + O(C_2H_5)_2 \cdots \tag{7}$$

а образующийся при этом алкоксиарилборан (I) превращается в арилборан не путем дальнейшей необратимой реакции с бораном,



$${<}^{OH}_{OR} + BH_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \rightarrow ArBH_2 + ROBH_2 + O(C_2H_5)_2, \tag{8}$$

а путем диспропорционирования (9), представляющего собой также обратимый процесс



$$2ArB{<}^{H}_{OR} \rightleftarrows ArBH_2 + ArB(OR)_2. \tag{9}$$

Смещения равновесия (⁷) вправо не удается достичь вследствие того, что диборан незначительно растворим в диэтиловом эфире и его концентрация в реакционной смеси постоянна и очень мала.

Пиридиновые комплексы арилборанов (^{8а}) и диарилборанов (^{8б}) были синтезированы Хоторном восстановлением эфиров арил- и диарилборных кислот литийалюминийгидридом в эфирном растворе в присутствии пиридина. При восстановлении фенилбордихлорида литийалюминийгидридом в кипящем диоксане образуется трифенилбор (^{9}).

Экспериментальная часть

Все операции проводились в атмосфере сухого азота. Диборан получался с выходом 80—85% по методу Шапиро и др. (^{10}), прибавлением по каплям 0,8 молярного эфирного раствора литийалюминийгидрида к 2,5 молярном эфирному раствору эфирата фтористого бора.

Действие диборана на эфиры диарилборны кислот

0,047—0,071 моля бутилового эфира диарилборной кислоты растворяли в 20—25 мл сухого эфира и в раствор пропускали в течение 1,5—2 час ток диборана, полученный из 0,125—0,188 моля литийалюминийгидрид и 0,125—0,188 моля эфирата фтористого бора. Выделившийся кристаллический осадок отфильтровывали и промывали сухим эфиром. Выходы, т. пл и анализ полученных 1,2-диарилдиборанов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Ar_2BOR	Колич. Ar_2BOR в молях	Выход $(ArBH_2)_2$, %	Т.пл., °C	Найдено			Вычислено		
				B, %	Ar, %	мол. вес	B, %	Ar, %	мол. вес
$(C_6H_5)_2BOC_4H_9$-*н*	0,071	71	81—83 *	—	—	—	—	—	—
$(n\text{-}ClC_6H_4)_2BOC_4H_9$-*i*	0,056	79	115—117	8,39	86,02	255,5	8,62	89,62	248,
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BOC_4H_9$-*н*	0,047	81	117—119	7,40	86,66	299,3	7,73	90,82	280,

---

* Лит. т. пл. 82 — 85° (^{3}).

Полученные 1,2-диарилдибораны — бесцветные кристаллические вещества. 1,2-дифенилдиборан хорошо растворим в бензоле, несколько мене в эфире. 1,2-Ди-*п*-хлорфенилдиборан и 1,2-ди-α-нафтилдиборан растворимы в бензоле, очень плохо растворимы в эфире и изопентане.

Действие диборана на эфиры арилборных кисло

1. **Взаимодействие диборана и ди-*н*-бутилового эфира фенилборной кислоты.** В раствор 24,1 г (0,10 моля) *н*-бутилового эфира фенилборной кислоты в 25 мл сухого диэтилового эфира пропускали в течение 3—4 час. диборан, который получали из 0,25 моля литийалюминийгидрида и 0,25 моля эфирата фтористого бора. Растворитель отгоняли в вакууме, выделившийся осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством сухого эфира, охлажденного до —50°. Получено 3,8 г 1,2-дифенилборана с т. пл. 80—83°. Выход 40% от теории. Фильтрат был подвергнут фракционированной перегонке. Получены фракции: 1) 35—70° при 2 мм — 1,3 г; 2) 70—89° при 2 мм — 7,9 г; 3) 89—108° при 2 мм — 4,8 г и кристаллический остаток — 2 г. Вторая фракция, представляющая собой три-*н*-бутилборат, после повторной перегонки имела т. кип. 71—72 при 2 мм; d_4^{20} 0,8551; n_D^{20} 1,4102. Третья фракция — *н*-бутиловый эфир фенилборной кислоты — после повторной перегонки имела т. кип. 92—97 при 2 мм, n_D^{20} 1,4748. Кристаллический осадок был растворен в эфире и в раствор пропущен аммиак. Получено 1,2 г аммиаката трифенилбора с т. пл 226—230° (с разложением).

2. Взаимодействие диборана и диизобутилово- э эфира *п*-хлорфенилборной кислоты. В эфирный створ 19,6 г (0,072 моля) изобутилового эфира *п*-хлорфенилборной кис- ты пропускали диборан, который получали из 0,18 моля литийалюминий- дрида и 0,18 моля эфирата фтористого бора. Выделено 4,5 г (50%) 1,2- -*п*-хлорфенилдиборана с т. пл. 115—117°. При фракционированной пере- нке фильтрата получены фракции: 1) 50—65° при 2,5 мм — 6,2 г; 2) 110— 0° при 2 мм — 4,4 г. Первая фракция, представляющая собой триизобу- лборат, после повторной перегонки имела т. кип. 59—60° при 2,5 мм; 1,4041. Вторая фракция — изобутиловый эфир *п*-хлорфенилборной кис- ты — после повторной перегонки имела т. кип. 110—112° при 2 мм.

Гидролиз 1,2-ди-*п*-хлорфенилдиборана: 1,4 г ди-*п*-хлордифенилборана створили в 50 мл бензола и встряхивали раствор с водой до прекращения деления водорода. Бензольный слой отделяли, отгоняли бензол, а остаток омывали гексаном. Получено 1,3 г *п*-хлорфенилборной кислоты с т. пл. 0—275°.

Найдено %: B 7,21
$C_6H_6O_2CB$. Вычислено %: B 6,92

3. Взаимодействие диборана и диизобутилово- о эфира α-нафтилборной кислоты. В эфирный раствор ,9 г (0,052 моля) диизобутилового эфира α-нафтилборной кислоты пропу- кали диборан, который получали из 0,17 моля литийалюминийгидрида и .17 моля эфирата фтористого бора. Получено 4,0 г (55%) 1,2-ди-α-нафтил- иборана с т. пл. 117—119° (с разложением). К бензольному раствору 1,2- -α-нафтилдиборана прибавили пиридин и затем изопентан. Выделившийся иридинат 1,2-ди-α-нафтилдиборана после кристаллизации из смеси бензола гексана имел т. пл. 140,5—141,5°. Лит. т. пл. 140—141°(8б).

Из фильтрата при фракционированной перегонке получены фракции: 50—68° при 3 мм — 4,6 г; 2) 140—150° при 2,5 мм — 3,0 г. Первая фрак- ия, представляющая собой триизобутилборат, при повторной перегонке мела т. кип. 64—65° при 3 мм; n_D^{20} 1,4049. Вторая фракция — изобутило- ый эфир α-нафтилборной кислоты — имела т. кип. 142—147° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,5225.

Гидролиз 1,2-ди-α-нафтилдиборана: 1,5 г ди-α-нафтилдиборана раство- или в 40 мл бензола и встряхивали раствор с водой до прекращения выде- ения водорода. Бензольный слой отделяли, отгоняли бензол, а остаток ромывали изопентаном. Получено 1,25 г α-нафтилборной кислоты с т. пл. 85—190°.

Найдено %: B 6,06
$C_{10}H_9O_2B$. Вычислено %: B 6,29

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Schlesinger, A. Wolker, J. Am Chem. Soc., **57**, 621 (1935). [2] H. Schle- inger, L. Horvitz, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **58**, 407 (1936). [3] E. Wi- erg, J. Evans, H. Höth, Zs. f. Naturforsch., **13b**, 263 (1958). [4] H. Schlesin- er, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **60**, 290 (1938). [5] B. Rice, H. Uchida, J. hys. Chem., **59**, 650 (1955). [6] B. Rice, I. Livasy, G. Schaeffer, J. Am. hem. Soc., **77**, 2750 (1955). [7] A. Burg, H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **5**, 4020 (1933). [8] A. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. a) **80**, 4291 (1958), б) **80**, 4293 1958). [9] D. Nielsen, W. McEwen, C. Vanderwerf, Chem. and Ind., **1957**, 069. [10] J. Shapiro, H. Weiss, M. Schmich, S. Skolnik, G. Smith, . Am. Chem. Soc., **74**, 901 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ХИМИЯ

В. О. МОХНАЧ, С. Н. АНДРЕЕВ и Е. В СТРОГАНОВ

О ЦВЕТНОСТИ РАСТВОРОВ ЙОДА В ОЛЕУМЕ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 3 IX 1959)

Цветность растворов йода в воде и в органических растворителях является предметом многочисленных исследований. Изучение электронны спектров поглощения этих растворов, весьма чувствительных к изменени химической природы растворителя, дает возможность подойти к решени вопроса о состоянии, в котором находятся молекулы J_2 в конденсированно фазе.

В последнее время особенно интенсивно исследуются водные раствор J_2, имеющие синюю окраску. Эта окраска, обусловленная присутствие в электронном спектре поглощения йода полосы с максимумом, расположенным при 580—650 мμ, наблюдается, как правило, при введении в водный раствор J_2 органических высокополимерных соединений. Работы Гейнса (1), Фройденберга (2) и Крамера (3) дают возможность считать, что носителями синей окраски в подобных растворах являются соединения включения, образующиеся при взаимодействии молекул J_2 с молекулами высокополимеров.

Возрастающий интерес к синим растворам йода обусловлен не тольк тем, что исследование их дает возможность форсировать развитие хими соединений типа включения, но и тем, что антимикробные свойства йод в присутствии высокополимерных соединений не только сохраняются, н часто усиливаются в сравнении с теми растворами J_2, в которых образование соединений включения исключено. Это обстоятельство, а также практическая нетоксичность йод-высокополимеров обусловливают возможност их наружного, перорального и парэнтерального применения в качеств лечебных препаратов антисептического действия (4).

В некоторых случаях растворы J_2 имеют синюю окраску и при отсутствии в них органических высокополимеров. В частности подобную окраск имеют растворы J_2 в олеуме. Саймонс (5) предполагает, что синяя окраск растворов J_2 в олеуме принадлежит катионам J^+. Процесс растворения йод в олеуме, по Саймонсу, сводится к окислению J_2 до J^+:

$$J_2 + SO_3 + 2H_2SO_4 = 2J^+ + 2HSO_4^- + SO_2 + H_2O.$$

Если учесть, что электронный спектр поглощения растворов J_2 в олеуме аналогичен спектрам поглощения водных растворов J_2 в присутстви органических высокополимеров, то трактовку окраски синих растворо J_2 в олеуме, предположенную Саймонсом, следует распространить и н водные растворы йода. Таким образом, наряду с предположением Фройденберга и Крамера о том, что носителем синей окраски в растворах являются соединения включения, возникает вторая трактовка окраски эти растворов: носителем синей окраски является катион J^+.

Целью настоящей работы является проверка правильности последне предположения. Если при растворении J_2 в олеуме происходит, как эт предполагает Саймонс, окисление элементарного йода до J^+ и носителе ней окраски является этот катион, то следствием этого должно быть: -первых, выделение SO_2 при растворении металлического йода в олеуме; -вторых, уменьшение концентрации свободного SO_3 в олеуме после рас- орения в последнем навески йода; в-третьих, неизменность спектра погло- ения раствора йода в олеуме при варьирующей концентрации SO_3, но ои фиксированной концентрации йода.

Действительно, если поглощение света с длиной волны $\lambda = 580$—650 mμ роисходит на катионах J^+, а концентрация последних в растворе задана остоянной, то и оптическая плотность раствора должна остаться практи- ески неизменной при варьировании концентрации свободного SO_3. Изме- ение концентрации SO_3 в олеуме может привести лишь к изменению весо- рго количества йода, способного раствориться в данной навеске олеума.

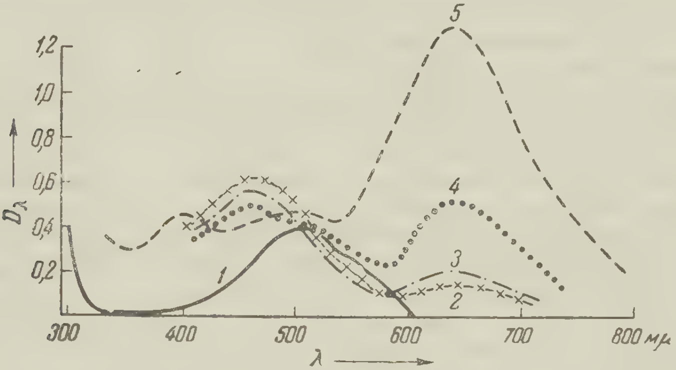


Рис. 1. Кривые поглощения растворов йода в 96% H_2SO_4 и в олеуме. Концентрация йода 0,0005 моль/литр. *1* — 96% H_2SO_4; олеум содержит: *2* — 7% свободного SO_3, *3* — 18% свободного SO_3, *4* — 26% свободного SO_3, *5* — 50% свободного SO_3; D_λ — оптическая плотность раствора

Опыты, поставленные нами с целью изучения механизма растворения ода в олеуме, содержащем свободного SO_3 от 5 до 50%, показали, что рас- ворение J_2 не сопровождается изменением концентрации свободного SO_3. ри растворении J_2 в олеуме не наблюдается выделения газообразных про- уктов, в том числе и сернистого газа. Это дает возможность отвергнуть едположение Саймонса о том, что процесс растворения J_2 в олеуме являет- процессом окисления йода. Исследование спектров поглощения раство- ов J_2 в олеуме проводилось нами на спектрофотометре СФ-11. Для приго- вления растворов брался йод, полученный из продажного препарата путем вукратной возгонки. Олеум, содержащий 50% свободного SO_3, готовился астворением трижды перегнанного SO_3 в 96% H_2SO_4 квалификации х. ч. леум с меньшим содержанием SO_3 готовился разбавлением концен- ированного раствора серной кислотой. Концентрация йода в растворе охранялась постоянной — 0,0005 моль/литр, концентрация свободного O_3 изменялась от 5 до 50%.

Кривые поглощения этих растворов, измеренные при толщине слоя аствора в 1 см, приводятся на рис. 1.

Как это видно из рис. 1, полоса поглощения с максимумом при 645 mμ оявляется в спектре растворов йода в олеуме лишь при концентрации сво- одного SO_3, превышающей 7%. Интенсивность этой полосы поглощения ои неизменной концентрации йода в растворе резко возрастает с увели- ением концентрации SO_3. Сказанное выше дает основание сделать следую- ий вывод: процесс растворения йода в олеуме не является окислительно- осстановительным процессом, в ходе которого могли бы образовываться оны J^+. При растворении йода в олеуме йод диспергируется в массе рас- ворения в виде молекул J_2. Носителями синей окраски этих растворов являются, вопреки предположению Саймонса, не ионы J^+, а молекулы J_2, находящиеся в состоянии, близком к тому, в каком они находятся в присутствии органических высокополимеров в водных растворах.

Резкое нарастание вязкости олеума при увеличении содержания SO в нем, процесс растворения твердого SO_3 в концентрированной серной кислоте, напоминающий процесс растворения желатины в воде и сопровождающийся набуханием серного ангидрида, дают возможность предположить, что в олеуме образуются высокополимерные молекулы полисерных кислот Весьма вероятно, что растворенный в олеуме йод образует с этими молекулами соединения включения, подобные соединениям, образующимся в случае органических высокополимеров.

При увеличении концентрации SO_3 в растворе увеличивается и концентрация высокополимеров, нарастает число молекул J_2, вовлеченных в реакцию образования соединений типа включения. В связи с этим резк увеличивается оптическая плотность раствора при λ = 645 мμ, одновременно уменьшается оптическая плотность при λ = 460—500 мμ, что обусловлено, вероятнее всего, сокращением числа молекул J_2, не вошедших в соединения включения. Следует отметить, что та же картина наблюдается в спектрах водных растворов йода при увеличении концентрации органических высокополимеров в них.

Если считать, подобно Крамеру (³), что в соединениях включения, образованных йодом с высокополимерами, электронная оболочка молекул J сильно разрыхлена и стянута к молекуле высокополимера, то можно ожидать, что молекулы йод-высокополимеров могут быть донорами катионов J

Проверку правильности этого предположения мы произвели, наблюда изменения, происходящие при электролизе растворов J_2 в олеуме. Опыт производились нами в стеклянном приборе, собранном по схеме, применяемой для определения чисел переноса методом Гитторфа (⁶). Измерени концентрации йода в анодном и катодном пространствах производилос путем определения оптической плотности проб, взятых из прибора, пр длине волны λ = 645 мμ.

Во всех опытах, проведенных нами, при электролизе растворов J_2 в олеуме наблюдалось уменьшение концентрации йода в анодном пространст и увеличение концентрации J_2 у катода. Эта миграция йода в катодное пространство может быть объяснена только перемещением катиона J^+, отщепляющегося от соединений включения.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
31 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ C. S. Hanes, New Phytologist, **36**, 101 (1937). ² K. Freudenber E. Schaaf et al., Naturwiss., **27**, 850 (1939). ³ F. Cramer, Chem. Ber., **84**, 8 (1951). ⁴ В. О. Мохнач, Важнейшие инфекционные болезни, Лаб. и клинич. ди гностика, лечение и профилактика, **46**, Л., 1958, стр. 146. ⁵ C. K. Symon J. Chem. Soc., **1957**, 387, 2186; **1959**, 963. ⁶ С. Глесстон, Введение в электрохими ИЛ, 1951.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ХИМИЯ

Академик **А. В. ТОПЧИЕВ, Л. С. ПОЛАК, Н. Я. ЧЕРНЯК, В. Е. ГЛУШНЕВ,**
И. В. ВЕРЕЩИНСКИЙ и **П. Я. ГЛАЗУНОВ**

О РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящее время возможность промышленного применения радиационного крекинга определяется в первую очередь следующими факторами: а) возможностью радиационно инициировать цепную реакцию с приемлемой длиной цепи; б) возможностью получить с большим выходом и в хорошо разделяющейся смеси представляющие особый интерес продукты (в частности, непредельные углеводороды).

Решение этой задачи возможно путем разработки радиационно-термического крекинга (р. т. к.), при котором излучение создает центры, инициирующие реакцию, а температура снимает активационные барьеры, препятствующие развитию цепи.

В наших работах (^{1},^{2}) и в работах других авторов (^{3}) показано, что суммарный выход продуктов радиолиза углеводородов при комнатной температуре порядка 10 молекул на 100 эв, что является одним из признаков отсутствия в этих условиях цепной реакции. Реакция идет в основном в сторону дегидрирования (по различным механизмам) исходной молекулы, так что в газовых продуктах радиолиза гептана оказывается около 80% водорода. Хотя сам водород, как известно, является весьма ценным продуктом для различных химических целей, тем не менее при выходах его, не превышающих 5 молекул на 100 эв, не приходится говорить о целесообразности его промышленного получения таким способом. Среди остальных 20% газовых продуктов радиолиза содержатся как предельные «осколочные» углеводороды, так и непредельные; при этом, если накопление водорода линейно в весьма значительном интервале интегральных доз, то для продуктов разрыва связей С—С нелинейность начинается при сравнительно небольших дозах и сказывается для непредельных газов сильнее, чем для предельных, вследствие чего процент непредельных в газе быстро падает. Количество жидких непредельных соединений примерно вдвое меньше общего количества образовавшегося водорода (в линейной области). Эти непредельные соединения являются в основном, транс- и α-олефинами, образующимися при дегидрировании исходной молекулы. Диеновых соединений на ~2 порядка меньше, чем жидких моноолефинов.

Для выяснения возможности осуществления цепной реакции радиационного крекинга было необходимо перейти к более высоким температурам и, следовательно, проводить опыты в паровой фазе. В наших опытах (^{1},^{2}) по облучению жидкого *н*-гептана γ-излучением Co^{60} мощность дозы составляла $4 \cdot 10^{15}$ эв/сек·мл. При облучении паров алканов, вследствие существенного отличия плотностей, максимально достижимая мощность дозы снижается на 2—3 порядка по сравнению с жидкостью. Для существенного сокращения длительности опытов по радиолизу паров алканов при значительных мощностях дозы использовался поток электронов 900 кэв, создаваемый ускорителем, состоящим из вертикальной секционированной трубки прямого ускорения и каскадного вентильно-конденсаторного умножителя напряжения (^{4}).

Образцы алканов облучались в шариках из молибденового стекла с толщиной стенок ~1 мм, объемом ~15 мл. Обычное количество жидкого гептана при облучении было 0,25 мл; при испарении давление в ампулах равнялось 2,5 *T*/273 атм. Вертикальный пучок электронов падал на верхнюю стенку шарика, помещенного в печь. Для предотвращения локального разогрева стенки и создания более равномерных условий облучения шарик вращался со скоростью 2 об/сек. Температура измерялась термопарой, прилегающей снаружи к стенке шарика. При помощи телевизионной установки осуществлялось дистанционное наблюдение за ходом реакции. Для определения истинной мощности дозы в облученном объеме был применен метод химической дозиметрии, основанной на определении убыли давления ацетилена, вследствие его радиационно-химической полимеризации (^{5}). Ацетиленовая дозиметрия дала при комнатной температуре величину мощности дозы в 1 см^3 объема реакционного сосуда $2{,}7 \cdot 10^{15}$ эв/сек для исходного числа молекул ацетилена $1{,}4 \cdot 10^{19}$ в 1 см^3. Учитывая различие электронных плотностей *н*-гептана и ацетилена, число молекул *н*-гептана в наших экспериментах, различия в силе тока при проведении ацетиленовой дозиметрии и при облучении *н*-гептана, получим мощность дозы $2 \cdot 10^{19}$ эв/сек в расчете на 1 мл жидкого *н*-гептана.

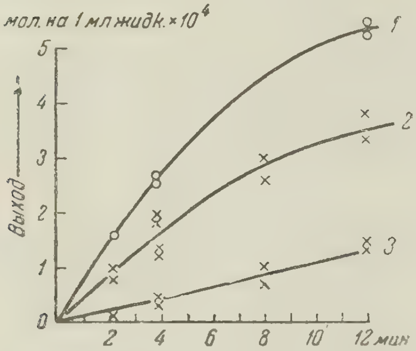


Рис. 1. Кинетика накопления продуктов радиолиза *н*-гептана при 200°. *1* — водород; *2* — жидкие олефины; *3* — метан

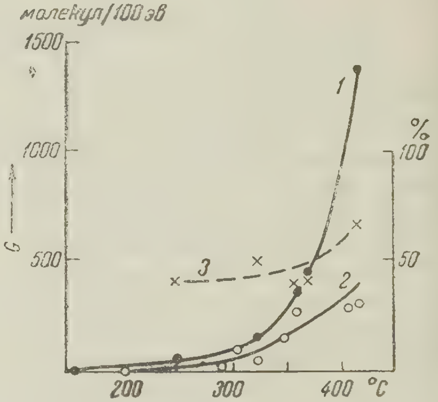


Рис. 2. Зависимости радиационно-химического выхода углеводородов фракции C_2 — C_5 (*1*) и метана (*2*) от температуры проведения р. т. к., *3*— зависимость процента непредельных углеводородов во фракции C_2 — C_5 от температуры проведения р. т. к

Было показано, что образование водорода, метана и непредельных соединений отклоняется от линейности лишь при больших интегральных дозах (рис. 1). Проведение холостого опыта при 350° без воздействия излучения показало, что за счет чисто термической реакции образуется менее $^1/_3$ продуктов фракции C_2—C_5. В случае р. т. к. содержание непредельных в этой фракции возрастает до 56% по сравнению с 30% в случае чисто термической реакции.

При сопоставлении данных р. т. к., проводимого при действии γ-излучения Co^{60} и 900 кэв, не было обнаружено заметных различий.

На рис. 2 показаны зависимости радиационно-химического выхода метана и углеводородов фракции C_2 — C_5 от температуры проведения р. т. к. Как видно из рис. 2, сравнительно медленный рост выхода фракции C_2—C_5 при температуре ~300° сменяется чрезвычайно крутым подъемом. Аналогична температурная зависимость выхода метана. Вместе с тем, растет процент непредельных углеводородов во фракции C_2 — C_5, достигая 62% при 400°.

Р. т. к. *н*-гептана идет при температурах значительно более низких, чем исто термический крекинг гептана, идущий с заметной скоростью при тем-ературах ~500°. Выход жидких непредельных соединений, определяемый бромным числам жидкости после отбора газовых фракций, увеличивается 2 молекул на 100 эв при комнатной температуре до 340 при 450° (рис. 3). казанные факты, наряду с постоянством скорости р. т. к., позволяют пред-олагать, что процесс р. т. к. идет с участием прямых неразветвленных це-ей, в соответствии с общепринятыми представлениями о механизме терми-еского крекинга.

На рис. 4 представлена зависимость логарифма выхода продуктов от братной величины абсолютной температуры. По излому логарифмической ривой отчетливо видно, что, начиная с температур ~ 230°, образование

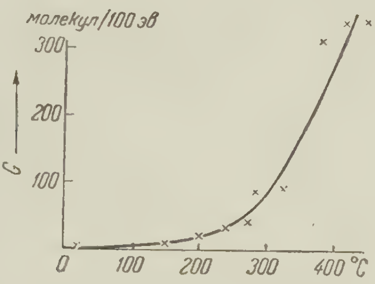


Рис. 3. Зависимость радиационно-химического выхода жидких олефинов от температуры проведения р. т. к.

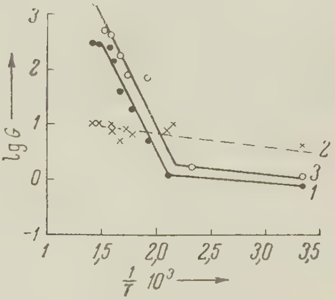


Рис. 4. Зависимость логарифма радиационно-химического выхода метана (*1*), водорода (*2*) и углеводородов фракции $C_2 - C_5$ (*3*) от обратной температуры р. т. к.

етана и других углеводородных газов идет , в основном, по другому меха-изму, чем при более низких температурах. При этом, если при низких тем-ературах температурная зависимость выхода метана (и аналогично фрак-ии $C_2 - C_5$) соответствует энергии активации < 1 ккал/моль, то при высоких емпературах энергия активации равна ~ 18 ккал/моль, что удовлетвори-ельно согласуется с известными величинами энергии активации продолже-ия цепи при термическом крекинге (6). Последняя величина и должна, оче-идно, определять величину эффективной энергии активации р. т. к., оскольку инициирование реакции происходит в основном радиацион-о и сáмой энергоемкой ступенью остается реакция продолжения епи.

Из изложенного выше следует, что при температуре 400° суммарный ради-ционно-химический выход низкомолекулярных углеводородных продуктов оставляет ~2000 молекул на 100 эв, т. е. возрастает в ~10^3 раз по сравне-ию с радиационно-химическим выходом этих же продуктов радиолиза па-ов гептана при температуре 20°.

Значительный интерес представляет проведение р. т. к. при температу-ах термического крекинга, исследуемое нами в настоящее время.

Подобное возрастание выходов отмечалось при исследовании влияния излучения и излучения реактора на термический крекинг *н*-гексадекана нефтяных фракций (7). Такие величины выходов при одновременном воз-астании процентного содержания непредельных продуктов представляют епосредственный практический интерес.

Таким образом, сочетанием радиационного воздействия и температуры ожно получить как практически приемлемые выходы, так и представляю-ий практический интерес состав продуктов радиолиза.

Проведенные нами предварительные опыты по р. т. к. нафтеновых угле-дородов и нефтей также дали весьма перспективные результаты, аналогичные изложенным выше. В настоящее время нами разработана и опробуетс установка для проведения р. т. к. паров жидких углеводородов и низком лекулярных углеводородных газов в протоке.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
4 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Н. Я. Черняк, ДАН, **119**, 307 (1958 [2] В. Г. Березкин, И. М. Кустанович и др., ДАН, в печати. [3] Symposiu on Radiation Chemistry of Hydrocarbons; J. Phys. Chem., **62**, № 1 (1958). [4] П. Я. Гл зунов, Г. Б. Радзиевский, Сборн. Действие ионизирующих излучений на н органические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958. [5] F. W. Lampe, J. Am Chem. Soc., **79**, 1055 (1958). [6] E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Rea tions, Sec. Ed., N. Y., 1954, **1**, p. 163; **2**, p. 509. [7] P. J. Lucchesi, B. L. Tarm et al., Ind. and Eng. Chem., **50**, 879 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. БЕРИНГ, академик М. М. ДУБИНИН, Е. Г. ЖУКОВСКАЯ
и В. В. СЕРПИНСКИЙ

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ АЗОТА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ АКТИВНОМ УГЛЕ

Введение в сорбционное пространство адсорбента молекул тех или иных ществ, прочно связанных с его поверхностью, может в широких пределах менять его сорбционные свойства. Такое «модифицирование» адсорбента стигается или путем химического изменения его поверхности (например, едением химически связанных радикалов), или же путем физической адбции «модификаторов», т. е. веществ, обладающих при температуре опы ничтожно малым давлением пара над адсорбентом. Ниже мы будем гоить только о явлениях, связанных с «физическим» модифицированием. аблюдая изменение основных характеристик адсорбционного равновесия кого-либо вещества (например, азота) с адсорбентом, содержащим постенно возрастающее количество модификатора, можно установить изменее параметров уравнений изотерм адсорбции, проследить за постепенным менением кривых распределения объема пор по размерам, выяснить хактер изменения дифференциальных теплот адсорбции и составить предавление о некоторых свойствах вещества в адсорбированном состоянии. едует отметить, что сорбция паров какого-либо вещества на таком модицированном адсорбенте представляет собой своеобразный частный случай рбции смеси двух веществ, при котором давление пара одного из адсорбиемых веществ над адсорбентом всегда практически равно нулю.

Впервые изучение адсорбции паров азота при —195° на активном угле, дифицированном адсорбированной водой, было проведено американскими торами (1). Выводы этой работы кажутся нам мало убедительными, так к формальное определение удельной поверхности активных углей по ЭТ в данном случае едва ли может быть теоретически оправдано (2). Почти новременно с работой (1) была сделана попытка исследования адсорбции ров воды на активном угле, модифицированном дибутилфталатом (3), нако эта работа позволила сделать лишь качественные выводы. Позднее ррер и Рис (4) изучили адсорбцию ряда газов при низких температурах цеолитах, модифицированных водой, аммиаком или метиламином, и казали, что таким путем можно плавно изменять параметры «молекулярх сит», применяемых для разделения инертных газов. Отметим также рату Синглтона и Хелси (5), в которой изучалась адсорбция аргона на адсорнтах, модифицированных ксеноном.

В настоящей статье сообщаются результаты изучения адсорбции паров ота при —195° на активном угле, модифицированном различными количевами воды, метилового спирта или бензола. В отличие от способа очень дленного (иногда длящегося целые сутки) охлаждения адсорбента, первочально находившегося в равновесии с парами модификатора при более сокой температуре, мы разработали метод быстрого охлаждения адсорнта в атмосфере гелия для фиксации или своеобразной «закалки» состояя адсорбционного равновесия, предварительно достигнутого при 20°. я проведения опытов мы применили описанный ранее (6) прибор для изменя адсорбции паров азота весовым методом, внеся в него небольшие изменения. С целью ускорения охлаждения была сокращена до ~3 мм толщи на газового слоя между адсорбентом и охлаждаемой стенкой нижней част трубки весов. Внутренний диаметр этой трубки был уменьшен до 10 мм а гранулы угля (общим весом около 100 мг) были помещены в вертикальн подвешенную на весах цилиндрическую спираль диаметром 3 мм, сделанну из нихромовой проволоки диаметром 0,1 мм. Для получения угля с задан ным количеством адсорбированного модификатора адсорбент предварител но эвакуировался при 450° и затем выдерживался в атмосфере паров модифи катора при 20° до установления адсорбционного равновесия, после чег в сосуд с весами вводился гелий при давлении ~10 мм рт. ст. Вслед за эти нижний конец трубки, окружающей адсорбент, быстро погружался в сосу Дьюара с жидким азотом. Вследствие большой теплопроводности гелия малой скорости диффузии паров модификатора через газ, в процессе охлаждения до температуры жидкого азот вообще не наблюдалось десорбци модификатора. Через полчаса посл начала охлаждения основная часть гелия возвращалась с помощью ртутного насоса Теплера в баллон, и сосу с весами откачивался до давлени $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

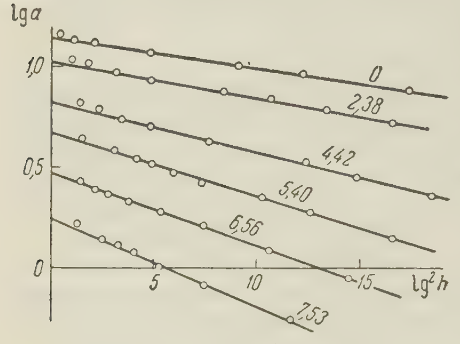


Рис. 1

Для опытов был взят лабораторный образец гранулированного обеззоленного активного угля, активированного двуокисью углерода при 950 до обгара 50%. По изотерме адсорбции паров азота было найдено, что дл этого угля объем микропор равен 0,480 см³/г, а объем переходных по 0,190 см³/г. Все измерения были проведены с одной и той же навеской этог угля, последовательно модифицированного различными количествами вод метилового спирта или бензола. Полученные экспериментальные данные были проанализированы с точки зрения представлений развиваемой в наше лаборатории потенциальной теории адсорбции (7,8). При этом было найдено что измеренные в каждой из трех серий опытов изотермы адсорбции паро азота в широком интервале относительных давлений h хорошо описываются уравнением для адсорбентов первого структурного типа (1):

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-\frac{BT^2}{\beta^2} \lg^2 h}, \qquad (1$$

где W_0 — предельный объем сорбционного пространства, v — молярны объем (для жидкого азота, равный 34,7 см³/моль) адсорбируемого вещества B — константа, зависящая от размеров микропор, определяющих эффек повышения адсорбционных потенциалов, и от природы поверхности адсорбента, и β — коэффициент аффинности характеристической кривой.

В качестве иллюстрации экспериментальных данных на рис. 1 приведены изотермы адсорбции паров азота на угле, модифицированном метиловым спиртом, построенные в координатах, соответствующих линейной форме уравнения (1). Числа, поставленные около изотерм, указывают величину адсорбции CH_3OH в ммол/г. Аналогичные семейства линейных изотерм адсорбции азота получены нами для угля, модифицированного водой, и для угля, модифицированного бензолом. Из величин отрезков на оси ординат и наклонов линейных изотерм были вычислены параметры W_0 и B для семейств изотерм адсорбции, соответствующих каждому модификатору и полученные значения этих параметров были представлены как функции величины адсорбции модификатора a_2.

На рис. 2 показана зависимость предельного объема микропор W_0 от a_2 для воды (кривая *1*), метилового спирта (кривая *2*) и бензола (кривая *3*) ю всех трех случаях W_0 линейно убывает с увеличением a_2 и только после аполнения объема W_0 на 70 — 80% наблюдаются отклонения от линейной ависимости. Угловой коэффициент линейной части каждой из кривых ис. 2, очевидно, равен молярному объему модификатора, а обратная величина — эффективной плотности вещества в адсорбированном состоянии. ы будем называть эту плотность эффективной с целью подчеркнуть ее отличие от нормальной плотности объемной фазы. В данном случае речь идет плотности твердого вещества, находящегося в исключительно высокодисерсном состоянии (в микропорах разерами порядка 10 Å), и поэтому нет снований ожидать, что эта величина удет равна нормальной плотности бъемной твердой фазы. В табл. 1 приедены значения эффективной плотноти d_e твердых воды, метилового спира и бензола в микропорах активного гля при —195°. В той же таблице приедены для этих веществ значения нормальной плотности d_n объемной твердой фазы при —195°, измеренные нами етодом гидростатического взвешивания в жидком азоте. Из сравнения этих исел следует, что для всех трех веществ плотность d_e на 30 — 40% меньше ормальной плотности. Мы склонны думать, что найденные аномально низие значения плотностей твердых адсорбционных фаз в микропорах угля

Таблица 1

Вещество	d_e, г/см³	d_n, г/см³
H_2O	0,62	0,89
CH_3OH	0,55	0,95
C_6H_6	0,67	1,14

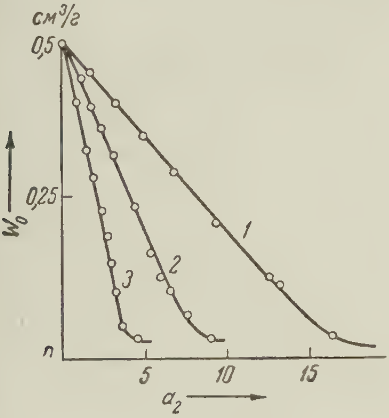


Рис. 2

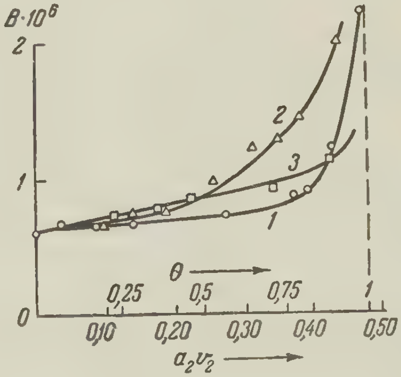


Рис. 3

арактеризуют реальные свойства этих фаз. Пониженные значения плотноти могут быть обусловлены крайне высокой степенью дисперсности тверого модификатора, следствием чего является очень значительное увелиение доли молекул, находящихся на поверхностях субмикрокристаллов ли каких-то квазикристаллических образований в микропорах. Не исклюено также, что в таких высокодисперсных твердых фазах, образовавшихся микропорах угля, нормальная кристаллическая решетка искажена адорбционным полем самого адсорбента.

На рис. 3 для воды (кривая *1*), метилового спирта (кривая *2*) и бензола ривая *3*) показана зависимость параметра B от величины заполненного одификатором объема a_2v_2 в см³/г или от объемной степени заполнения $= a_2v_2/W_0$. При построении этого графика значения молярного объема одификатора v_2 были вычислены по плотностям d_e. Для всех трех веществ араметр B сперва растет очень медленно и практически линейно и начинает стро увеличиваться только при больших значениях θ. Следует отметить, о увеличение B и линейное уменьшение W_0 с ростом a_2 было найдено еще нее в нашей лаборатории при анализе результатов измерения адсорбции смесей воды и хлористого этила на активном угле (9, 10). Увеличение B можн рассматривать как следствие по крайней мере трех факторов: изменени функции распределения пор по размерам, обусловленного постепенным выключением наиболее мелких пор при адсорбции растущих количеств модификатора, изменения размеров доступных для азота пор при адсорбции модификатора на их стенках и, наконец, изменения природы поверхности адсорбента, вызванного адсорбцией модификатора.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить В. Н. Печенов за помощь в конструировании аппаратуры.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
2 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. H. Emmett, Chem. Rev., **43**, 69 (1948). [2] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и др., Изв. АН СССР ОХН (в печати). [3] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, **23**, 57 (1949). [4] R. M. Barrer, L. V. Rees, Trans. Faraday Soc. **50**, 852 (1954). [5] J. H. Singleton, G. D. Halsey, jr., J. Phys. Chem., **58**, 33 (1954). [6] Б. П. Беринг, М. М. Дубинин и др., ЖФХ, **31**, 712 (1957) [7] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, ЖФХ, **21** 1351 (1947). [8] К. М. Николаев, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, ОХН, 116 (1958). [9] Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 1186 (1959). [10] Б. П. Беринг, Диссертация, М., 1957.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Х. З. БРАЙНИНА

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИНДИЯ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ *

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 IX 1959)

Изучение механизма восстановления индия на ртутном капельном электроде представляет интерес в связи с тем, что обратимость процесса зависит от природы фона. Известно, что из сульфатных и перхлоратных растворов индий восстанавливается с большим перенапряжением, в то время как в присутствии Cl^-, Br^- и др. процесс протекает обратимо при более положительном потенциале электрода. Однако в области потенциалов, где должен наблюдаться диффузионный ток, на поляризационной кривой возникает резко выраженный минимум ([1],[2]).

В данной работе изучалось влияние ряда неорганических и органических катионов на кинетику восстановления ионов индия на ртутном капельном электроде. Поляризационные кривые индия, полученные в разных условиях, изображены на рис. 1—3. Рассмотрим следующие случаи:

1. *Восстановление индия из растворов с постоянной концентрацией ионов хлора в присутствии различных катионов.* Первый подъем тока на всех поляризационных кривых, начинающийся при потенциале —0,55 в, обусловлен восстановлением индия. При потенциале электрода —0,65—0,75 в зависимости от состава фона наблюдается спад тока, который выражен тем сильнее, чем выше валентность катиона, входящего в состав фона (рис. 1, , *2*, *5* и рис. 2, *1*, *2*). Интересно отметить, что глубина минимума в области потенциалов —0,67—1,35 в увеличивается по мере увеличения концентрации ионов La^{3+} при сохранении постоянной концентрации ионов хлора растворе (рис. 1, *4*, *3*, *1*). Напротив, скорость реакции возрастает в интервале потенциалов 0,65—1,28 в в ряду $Na^+ < Rb^+ < Cs^+$. Дальнейший подъем тока в достаточно концентрированных растворах фона (0,9 *N*) обусловлен восстановлением ионов водорода или смешанным электродным процессом.

На полярограммах, полученных в 0,5 *N* растворах (рис. 2) хлоридов pH 3,0), подъем тока после минимума наблюдается несколько раньше, чем более концентрированных растворах с тем же катионом, причем на поляризационной кривой, полученной при восстановлении индия на 0,5 *N* NaCl, имеется четкий перегиб при потенциале — 1,4 в (рис. 2, *2*). В случае RbCl $LaCl_3$ (рис. 2, *3*, *1*) также наблюдается перегиб при потенциалах 1,48 и ,5 в соответственно, однако менее резкий. Из сравнения кривых *4* и *5*, полученных в 0,5 *N* NaCl при pH 3,0 и в 0,5 *N* $LaCl_3$ (pH 3,0) без индия, кривыми *2*, *3* и *1* видно, что подъем тока после минимума обусловлен восстановлением индия, но вместо площадки диффузионного тока на полярограмме имеется более или менее резко выраженный перегиб, что связано начинающимся в этой области потенциалов восстановлением ионов водорода.

---

* В экспериментальной части работы принимала участие Л. С. Перкина.

Кроме того, из рис. 2, 7, 8 видно, что поверхностное натяжение ртути при потенциалах отрицательной ветви электрокапиллярной кривой в растворе RbCl несколько ниже, чем в растворе NaCl, что согласуется с измерениями дифференциальной емкости двойного электрического слоя на ртути в соответствующих растворах (³).

2. Восстановление индия в присутствии различных катионов из растворов с одинаковой активностью ионов хлора. Сравнивая кривые *5* и *6* рис. 1, можно заметить, что в присутствии трехвалентного катиона (La^{3+}) торможение электродного процесса в интервале потенциалов 0,65—1,23 в выражено слабее. Кривая *6* расположена выше кривой *5*, полученной при восстановлении индия из раствора хлористого калия.

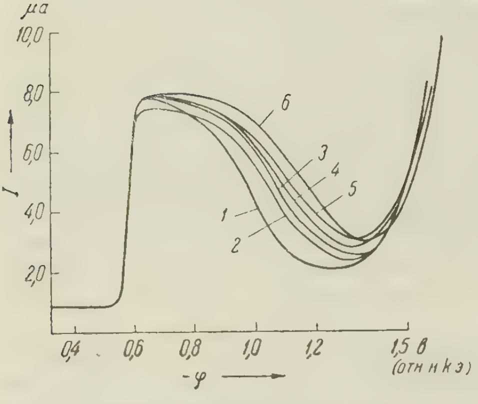


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные при восстановлении 0,001 *M* $InCl_3$ из растворов: *1* — 0,9 *N* $LaCl_3$; *2* — 0,9 *N* $SrCl_2$, *3* — 0,2 *N* $LaCl_3$ + 0,7*N* KCl; *4* — 0,05*N* $LaCl_3$ +0,85*N* KCl; *5* — 0,9 *N* KCl (*a* = 0,56); *6* — $LaCl_3$ (*a* = 0,56, pH 3,0)

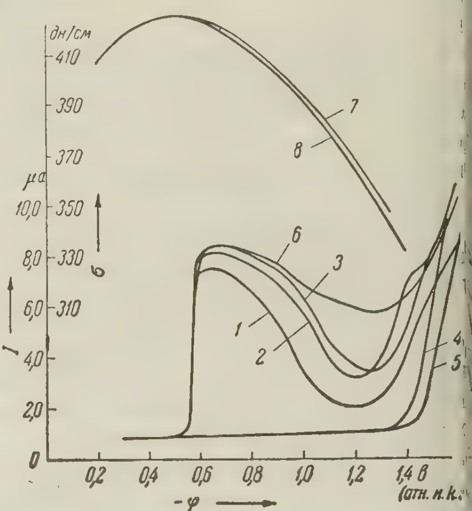


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные при восстановлении 0,001 *M* InCl из растворов: *1* — 0,5 *N* $LaCl_3$; *2* — 0, *N* NaCl; *3* — 0,5 *N* RbCl; *4, 5* — 0,5 NaCl; и $LaCl_3$ соответственно без индия, *6* — 0,5 *N* CsCl; *7, 8* — электрокапиллярные кривые ртути в 0,5 *N* NaCl и RbCl pH 3,0

3. Восстановление индия в присутствии тетраалкиламмониевых солей. На рис. 3 представлены полярограммы восстановления индия на фоне 0,9 *N* KCl с добавками тетрасолей. Из сравнения кривых *1—3* с поляризационной кривой *4* видно, что хлористый тетрабутиламмоний в концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ *M* заметно уменьшает предельный ток индия. При увеличении его концентрации до $1,5 \cdot 10^{-4}$ *M* волна почти полностью подавляется. Хлористый тетраметиламмоний действует значительно слабее.

Известно, что в хлоридных растворах индий образует комплексы (¹,²). На основании данных о значении потенциалов полуволны индия в зависимости от активности ионов хлора в растворе:

a_{Cl^-}	0,08	0,23	0,33	0,53	0,69	1,14	1,74
$-\varphi_{1/2}$ в	0,560	0,574	0,580	0,590	0,595	0,610	0,622

пользуясь методом Дефорда и Юма (⁴), мы рассчитали состав индиевых комплексов.

Необходимая для расчетов величина потенциала полуволны обратимого восстановления индия в отсутствие хлор-ионов найдена путем экстраполяции к значению $C_{Cl} = 0$, полученной Коци и Виварелли (¹) зависимости потенциала полуволны индия от концентрации ионов хлора при постоянной

нной силе раствора. Согласно Дефорду и Юму, F-функция в зависимости активности Cl^--ионов для последнего существующего в данных условиях мплекса имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс, соответствующая висимость для предшествующего комплекса представляет собой прямую положительным наклоном. Во ех остальных случаях зависи- сть криволинейна. Из рис. 4 жно заключить, что в 0,1—3,0 N створах KCl существуют ком- ексы: $InCl^{2+}$, $InCl_2^+$, $InCl_3^0$.

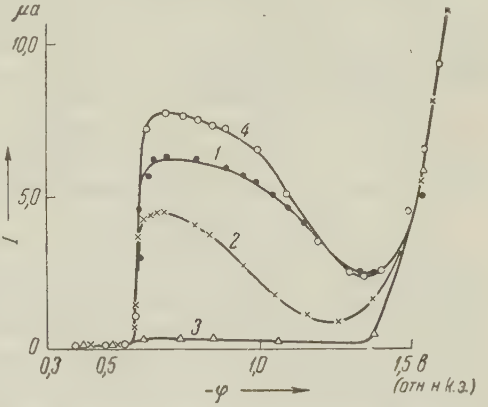
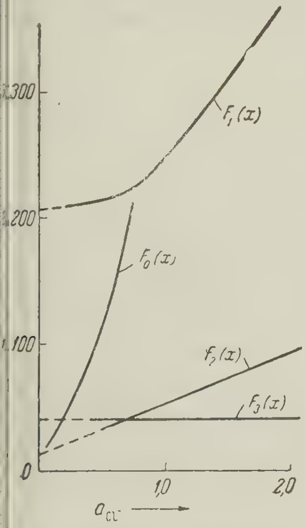


Рис. 3. Поляризационные кривые, полученные при восстановлении индия из растворов 10^{-3} M $InCl_3$ + 0,9 N KCl + nR_4NCl (R — органический радикал), pH 2,5: *1* — 0,02 M $(CH_3)_4$ NCl, *2* — $5 \cdot 10^{-5}$ M $(C_4H_9)_4$ NCl, *3* — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ M $(C_4H_9)_4NCl$, *4* — без добавок

Восстановление индия на ртут- м капельном электроде из хло- дных растворов начинается при тенциалах, близких к потенциа- нулевого заряда ртути. В этих ус- виях возможна ориентация индие- го комплекса отрицательным кон- м к поверхности электрода с обра- ванием своего рода «анионных стиков», что, как указывалось Н. Фрумкиным (6), облегчает редачу электрона с поверхности ектрода восстанавливающейся стице. Однако такая ориентация зможна только в довольно узкой ласти потенциалов, лежащих лизи потенциала полуволны индия, так как при увеличении катодной ляризации с ростом отрицательного заряда поверхности ртути адсорбции анионов становится невозможной. По-видимому, при переходе от более положительных к более отрицательным потенциалам электрода ориентация комплексной частицы в двойном электрическом слое изменяется, создаются неблагоприятные условия для протекания электродной реакции.



с. 4. Зависимость функций X) от активности ионов хлора

Естественно ожидать, что все факторы, способствующие ориентации индиевого комплекса в двойном электрическом слое анионным концом к поверхности электрода будут благоприятно влиять на протекание электродного процесса.

В ряде работ А. Н. Фрумкина с сотр. показано, что введение в раствор некоторых катионов увеличивает адсорбцию анионов даже в той области потенциалов, где в других случаях их адсорбции не наблюдается (7). Отсюда можно было бы ожидать, что введение в раствор ионов Rb^+, Cs^+, Sr^{2+}, La^{3+}, R_4N^+ приведет к некоторому снятию кинетических затруднений, наблюдающихся при восстановлении индия из растворов KCl и NaCl.

Однако следует учесть, что так как индиевый комплекс в целом является йтральным или катионным, то в зависимости от природы посторонних ка- юнов они будут влиять двояко:

1) способствовать втягиванию индиевого комплекса анионным концом двойной электрический слой и 2) вытеснять в целом положительно заря- енную частицу из приэлектродного пространства и уменьшать скорость акции в результате смещения ψ_1-потенциала в положительную сторону (7).

Этот эффект, очевидно, должен усиливаться при увеличении заряда катион

Из экспериментальных данных видно, что в случае одновалентных кати нов действительно наблюдается заметное увеличение скорости реакц в ряду $Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$.

Снижение диффузионного тока индия в присутствии органических кати нов может быть обусловлено замедленным проникновением восстанавлива щихся частиц к поверхности электрода. В кинетической области хлорист тетраметиламмоний не снижает предельный ток индия.

В присутствии многовалентных катионов превалирует второй эффек который усиливается, по-видимому, уменьшением активности Cl^- ион при замене K^+ на Sr^{2+} и La^{3+}. В растворах с достаточной активностью элек ролита наблюдается незначительное ускорение процесса в присутстви La^{3+}, но гораздо более слабое, чем в присутствии Cs^+.

Увеличение скорости катодного процесса при сильной катодной поляр зации (рис. 2), когда восстанавливающаяся частица может быть ориент рована только положительным концом к поверхности электрода, обусл лено, по-видимому, непосредственным переходом электрона с поверхнос электрода к иону индия. Если это действительно так, то посторонние кати ны должны оказывать на этот процесс такое же влияние, как на проце разряда ионов водорода (⁵). Действительно, как видно из рис. 2, перенапр жение индия увеличивается в ряду $Na^+ < Rb^+ < La^{3+}$.

Таким образом, механизм восстановления ионов индия из хлоридн растворов оказывается, по-видимому, разным при разных потенциалах, ч связано с изменением условий адсорбции восстанавливающихся части В области потенциалов, близких к потенциалу полуволны, протекание эле тронного процесса облегчается образованием «анионных мостиков», п более отрицательных потенциалах наблюдается непосредственный перех электронов с поверхности электрода к иону индия.

В заключение выражаю искреннюю благодарность акад. А. Н. Фру кину, Н. В. Николаевой-Федорович и В. А. Кузнецову за ценные замеч ния при обсуждении результатов.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
24 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. M. Kolthoff, J. J. Linqane, Polarography, New-York, 1952; p. 51 Л. И. Бусев, Аналитическая химия индия, М., 1958; D. Cozzi, S. Vivarell Z. f. Electrochem., **57**, 408 (1953); M. Bulovova, Coll. Czech. Chem. Com., **19**, 11 (1954). [2] Х. З. Брайнина, С. К. Чирков, Тез. докладов Совещ. работник вузов и зав. лабораторий Юго-востока СССР, г. Ростов-на-Дону, октябрь 1958. [3] D. Gr hame, J. Electrochem. Soc., **98**, 9, 343 (1951). [4] D. D. De Ford, D. N. Hum J. Am. Chem. Soc., **73**, 11, 5321 (1951). [5] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцки З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 195 [6] А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, № 12, 1429; А. Н. Фрумки Тр. 4-го совещ. по электрохимии 1—6 октября 1956 г. Изд. АН СССР, 1959. [7] А. Н. Фру кин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, сер. матем., мех., астр., фи хим., № 4 (1957); А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаев Федорович, ДАН, **115**, 4, 751 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Х. БУРШТЕЙН, Л. А. ЛАРИН и Г. Ф. ВОРОНИНА

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ГЕРМАНИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 X 1959)

Известно, что состояние поверхности оказывает большое влияние на электрофизические свойства полупроводников. Поэтому изучение процессов адсорбции на германии и исследование свойств адсорбированных слоев представляет значительный интерес. Для выяснения механизма хемосорбции кислорода на германии нами была исследована кинетика адсорбции кислорода.

Так как поверхность германия всегда покрыта слоем окиси, то для исследования адсорбции газов важно разработать метод очистки поверхности германия. В ряде работ (1), сделанных в последнее время, этому вопросу уделялось большое внимание. Для очистки поверхности германия Фарнсворс и сотр. (2) использовали метод ионной бомбардировки в аргоне с последующим обезгаживанием в ультравакууме при высокой температуре. Шлиер и Фарнсворс (3), а также Гандлер (4) указывают на трудности, связанные с очисткой поверхности германия ионной бомбардировкой. Лоу и Гарретт (5) считают, что поверхность германия, обработанная ионной бомбардировкой, не свободна от хемосорбированного кислорода. Имеются также указания, что после ионной бомбардировки поверхность германия имеет большое количество дефектов (6).

Возможность получения чистой поверхности германия путем напыления пленок также вызывает сомнение, так как при испарении германия может происходить захват пленкой газа, выделяющегося из германия при нагреве.

Чистую поверхность германия для адсорбционных измерений можно получить путем раздробления монокристаллов в ультравакууме (7). Однако для очистки поверхности от окисных пленок желательно было применить такой метод, который можно использовать как для адсорбционных измерений, так и для исследования электрофизических свойств.

Очистка поверхности германия от окисных пленок в нашей работе проводилась путем многократного восстановления германия в водороде. После восстановления германия в течение 1—2 час. при 400—450° производилось длительное обезгаживание в вакууме 10^{-7} мм при той же температуре. Восстановление и обезгаживание германия повторялись 5—6 раз. Для полной очистки поверхности после восстановления производилось обезгаживание в вакууме 10^{-9} мм при 400—450°. Полную десорбцию водорода, адсорбированного на германии при 278°, наблюдали Тимуни и Будар (8). По данным этих авторов, скорость десорбции быстро растет с температурой. Из результатов наших опытов также следует, что путем обезгаживания при 400° легко очистить поверхность германия от адсорбированного водорода.

Исследование адсорбции кислорода нами производилось на порошке германия, полученном раздроблением монокристаллов. Поверхность порошка германия, определенная по методу БЭТ, была равна 620 см²/г. Адсорбционные опыты производились с 60,4 г германия. Наличие большой поверхности позволило более детально исследовать механизм образования окисной пленки. Исследование адсорбции кислорода на германии производилось методом, использованным нами ранее при изучении адсорбции кислорода на железе (⁹). Этот метод был применен также Райдилем и Треппнелом (¹⁰) для исследования адсорбции кислорода на вольфраме.

В наших опытах порошок германия после восстановления и обезгаживания охлаждался до комнатной температуры, затем производилась адсорбция кислорода небольшими порциями и исследовалась скорость поглощения каждой порции. Начальное давление каждой порции составляло примерно 0,07 мм. Результаты, полученные при исследовании адсорбции кислорода на германии, приведены на рис. 1. Из этих данных видно, что на германии имеются две стадии поглощения кислорода: быстрая и медленная. Скорость адсорбции в быстрой стадии практически не зависит от степени покрытия поверхности. Количество быстро адсорбированного кислорода соответствует образованию моноатомного слоя в расчете, что один атом германия, сидящий на поверхности, адсорбирует один атом кислорода. Число атомов на 1 см² поверхности порошка германия, в соответствии с данными Грина, Кафилас и Робинзона (⁷), было принято равным $7{,}7 \cdot 10^{14}$.

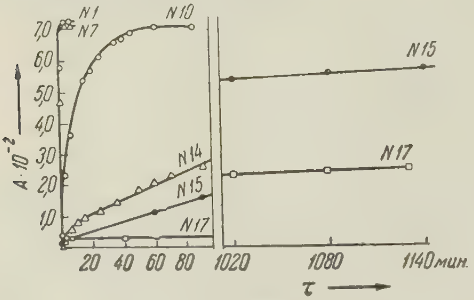


Рис. 1. Кинетика адсорбции отдельных порций кислорода на германии (номера кривых соответствуют порядковым номерам впускаемых порций кислорода)

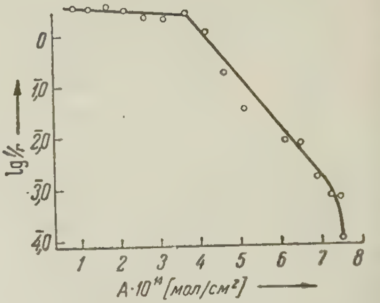


Рис. 2. Зависимость lg 1/τ, где τ время половинного поглощения отдельных порций кислорода, от количества адсорбированных молекул кислорода на 1 см² поверхности

На рис. 2 приведена зависимость lg 1/τ, где τ время половинного поглощения каждой порции, от количества поглощенного кислорода. Из рис. 2 видно, что количество медленно поглощенного кислорода равно количеству быстро поглощенного. Из наших опытов следует, что в отличие от данных Грина, Кафалас и Робинзона (⁷), зависимость $N \approx \lg t$ (где N — количество адсорбированных молекул, t — время от начала опыта) справедлива только для медленной стадии адсорбции. Общее количество кислорода, хемосорбированного на порошке германия, очищенном восстановлением в водороде, так же как и на порошке германия, полученном раздроблением монокристаллов в ультравакууме (⁷), равно двум моноатомным слоям. Такое совпадение является лишним доказательством, что путем восстановления в водороде с последующим обезгаживанием можно получить чистую поверхность германия.

Вопрос о том, можно ли очистить поверхность германия от окисных пленок путем прогрева в вакууме был подвергнут экспериментальной проверке. Для этой цели порошок германия, на котором закончена быстрая и медленная адсорбция при комнатной температуре, прогревался при 400° в вакууме в течение 2 час. При прогреве не наблюдалось десорбции кислорода. После охлаждения порошка германия, прогретого в вакууме, снова была проверена его адсорбционная способность по отношению к кислороду при комнатной температуре. Оказалось, что после прогрева на порошке германия снова происходит медленная адсорбция.

Так как десорбции кислорода при обезгаживании не происходит, а также практически не наблюдается удаления кислорода с поверхности в виде GeO (¹¹), можно предположить, что при прогреве германия, на котором хесорбирован кислород, происходит изменение характера связи последнего поверхностью германия.

Быструю стадию адсорбции кислорода можно использовать для опреде- ния поверхности германия. Полученная этим методом поверхность 1 г рошка германия, равная 630 см², находится в хорошем согласии с данными определению поверхности по методу БЭТ. В отличие от хемосорбции ислорода при комнатной температуре, для которой при определенном за- лнении наблюдается полное прекращение процесса адсорбции, при 400° наблюдается образование защитной окисной пленки на поверхности гер- ания, а происходит окисление германия кислородом на значительную глу- ну.

Если предположить, что быстрая стадия хемосорбции соответствует еакции

$$2Ge + O_2 \rightarrow 2GeO, \qquad (1)$$

медленная стадия, по-видимому, связана с образованием на поверхности рмания слоя GeO_2 по реакции

$$2GeO + O_2 \rightarrow 2GeO_2. \qquad (2)$$

пользу такого предположения говорят как приводимые данные адсорб- ионных измерений, так и некоторые данные по влиянию адсорбированного ислорода на электрофизические свойства германия.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
28 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Semiconductor Surface Physics, 1956. [2] H. E. Farnsworth, R. E. Schli-, T. H. George, R. M. Burger, J. Appl. Phys., 26, 252 (1955). [3] R. E. Schli-, H. E. Farnsworth, Semiconductor Surface Physics, 1956, p. 3. [4] P. Hand- r, ibid., p. 23. [5] I. T. Low, C. G. B. Garrett, J. Appl. Phys., 27, 656 (1956); miconductor Surface Physics, 1956; Discussion, p. 40—49. [6] I. T. Low, J. Phys. em., 99, 543 (1955). [7] M. Green, J. A. Kafalas, P. H. Robinson, Semi- nductor Surface Physics, 1956, p. 349. [8] K. Tamaru, M. Boudart, Adv. in talysis, 9, 699 (1957). [9] Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Голь- ерг, ЖФХ, 20, 789 (1946). [10] E. K. Rieeall, B. M. W. Trappnel, Proc. оу. Soc., 205A, 409 (1951). [11] S. P. Wolsky, J. Appl. Phys., 29, 1132 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. М. ВОСКОБОЙНИКОВ и А. Я. АПИН

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕТОНАЦИОННОГО ФРОНТА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 31 VIII 1959)

Расчет параметров детонационной волны показывает, что температур детонации является наиболее чувствительной величиной к виду уравнени состояния продуктов взрыва и знание ее необходимо при проверке последнего. Однако к настоящему времени опубликовано мало работ по экспериментальному определению температуры детонации. Нами была предпринят попытка измерить температуры детонационного фронта с торца в прозрачных и полупрозрачных зарядах жидких и твердых в. в. электронно-оптическим методом.

Измерение температуры детонации в прозрачных жидких в. в.

Свечение детонационного фронта в заряде жидкого в. в., помещенного в плексигласовый стаканчик с прозрачным дном, регистрировалось с торцевой поверхности с помощью фотоумножителя ФЭУ-29 М, ток которого записывался на осциллографе однократной развертки ОК-17 М. При исследовании свечения детонационных фронтов в нитрометане и метилнитрате было обнаружено, что они имеют спектры (в области 400—600 мμ), подобные спектрам черных тел с температурами 3700 и 4500° K соответственно, и равные коэффициенты испускания. Последнее позволяет предположить, что детонационный фронт светится как черное или серое тело и что поэтому можно измерять температуры цветовым методом, состоящим в сравнении яркостей свечения в двух участках спектра (в нашем случае за светофильтрами СС-5 и ЗС-1).

Таблица 1

Вещество	Плотность (г/см³)	Т-ра (°K)	D (м/сек)
Нитроглицерин	1,60	4000	7650
Нитрогликоль	1,50	4400	7400
Метилнитрат	1,21	4500	6750
Нитрометан	1,14	3700	6300
Тетранитрометан	1,64	3100	6400
Гексоген	1,79	3700	8800
Тэн	1,77	4200	8500
Дина	1,70	3700	8000

В опыте измерялось отношение $\frac{\Sigma_{\text{СС-5}}}{\Sigma_{\text{СЗ-1}}} = \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda b_\lambda \cdot \tau_{\text{СС-5}}\, d\lambda \Big/ \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda b_\lambda \cdot \tau_{\text{ЗС-1}}\, d\lambda$,

где S_λ — спектральная чувствительность фотоумножителя, b_λ — спектральная яркость источника, $\tau_{\text{СС-5}}$, $\tau_{\text{ЗС-1}}$ — коэффициенты пропускания светофильтров, λ_1, λ_2 — границы спектральной чувствительности фотоумножителя, а температура находилась по градуировочному графику отношения $\frac{\Sigma_{\text{СС-5}}}{\Sigma_{\text{ЗС-1}}}$ к обратной величине температуры источника, построенного расчетно я абсолютно черного тела. Предварительно с помощью эталонного точника света измерялись спектральная чувствительность фотоумножи- ля и коэффициент пропускания оптической системы.

Максимальная ошибка при измерении отношения $\frac{\Sigma_{\text{СС-5}}}{\Sigma_{\text{ЗС-1}}}$ у детонационного онта прозрачных жидких в. в. составляла 3%, что соответствует ошибке измерении температуры не более 150° К. В табл. 1 приведены полученные ми цветовые температуры детонационного фронта T, начальной плот- сти ρ_0, а также скорости детонации для ряда жидких и твердых в. в. Ско- сти детонации D определялись с точностью до 100 м/сек либо электро- нтактным, либо оптическим методом. Точность измерения температуры тонации для твердых в. в. 300° К.

змерение температуры детонации в полупрозрачных зарядах твердых в. в.

Подобно тому, как измерялись температуры детонационного фронта прозрачных зарядах жидких в.в., можно измерять температуры в полупро- ачных зарядах твердых в. в. с плотностью, близкой к монокристаллу. ак и в первом случае, регистрируется свечение при выходе детонационной лны на торец заряда, что позволяет не производить измерение поглоще- я света в заряде. Однако меньшая прозрачность заряда и яркое свечение арной воздушной волны при разлете продуктов взрыва с торца затруд- ют точное определение момента выхода волны. Для отсечки свечения воз- шной ударной волны торец заряда помещался в воду. В опытах особое имание было обращено на отсутствие трещин в заряде и прилипание воз- ха к торцевой поверхности заряда.

При сравнении яркостей свечения детонационных фронтов у исследован- х в. в. в области спектра 400÷600 мμ оказалось, что их отношение такое е, какое должно быть у абсолютно черных тел при этих температурах (это ответствует одному и тому же коэффициенту испускания детонационного онта). Это позволяет при измерении температуры цветовым методом все емя проверять ее, сравнивая яркость свечения детонации исследуемого в. с яркостью свечения какого-нибудь ранее изученного в. в. (фактиче- и яркостный метод измерения температур). Так как от вещества к веществу эффициент испускания детонационного фронта не меняется, а темпера- ра меняется от 3500 до 5000° К, то можно предположить, что он близок единице.

Обсуждение результатов

Из опубликованных ранее работ по экспериментальному определению мператур детонации следует указать работу Аленцева, Беляева и др. (1), ервые проводивших измерения температуры детонации жидких в. в., также более позднюю работу Гибсона и др. (2), применивших светопровод, або светящееся заполнение и электронно-оптический метод для измерения мператур детонации. Полученные нами температуры детонации нитроме- на и нитроглицерина совпадают с результатами (2), а температуры гексо- на и тэна отличаются.

Измеренные температуры детонации слишком велики, чтобы быть отне- нными к свечению нереакционного ударного фронта, идущего впереди тонационного комплекса. Вследствие малой толщины реакционной зоны мощных в. в., быстрого нарастания скорости реакции в ней и сильной за- симости яркости свечения от температуры можно предположить, что эти мпературы весьма близки к тем, которые будут в плоскости Чепмена — уге.

Используя полученные температуры, а также экспериментальные зна- ния давления (3) при детонации тэна ($\rho_0 = 1{,}77$ г/см^3, $p = 340 \cdot 10^3$ атм), ксогена ($\rho_0 = 1{,}79$ г/см^3, $p = 390 \cdot 10^3$ атм), нитроглицерина ($\rho_0 = 1{,}60$ г/см^3,

$p = 250\cdot10^3$ атм), нитрометана ($\rho_0 = 1{,}14$ г/см^3, $p = 133\cdot10^3$ атм) можн проверить различные типы уравнений состояния продуктов взрыва. Приведенные данные не подтверждают значений, вычисленных в работах ([4—7])

В последнее время в работах Кука ([4,8]) широко используется уравнени состояния $pv = nRT + p\cdot\alpha\,(v)$, где n — число молей на 1 г продуктов R — газовая постоянная, v — удельный объем продуктов в плоскост Ч.—Ж. При таком виде уравнения состояния, исходя из наших данны о давлении и температуре, можно было бы предложить выражение для коволюма $\alpha(v) = v\,(1{,}08—0{,}40\,v)$, что, правда, не совпадает с численными значениями, приведенными в ([8]). При коволюмном уравнении состояния не удовлетворяется уравнение сохранения энергии $E - E_0 = Q + \frac{1}{2}p(v_0 - v)$, гд Q — теплота взрыва, взятая из ([8]). В последнем уравнении внутренняя энергия $E = \int^T c_v dT$, причем c_v вычислялось для идеального газового состояния продуктов взрыва $\left(\text{так как} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0\right)$.

Это указывает на то, что коволюмное уравнение $pv = nRT + p\cdot\alpha\,($ не является удовлетворительным уравнением состояния продуктов взрыв (особенно при больших p) и может рассматриваться лишь как некоторо приближение, удобное при вычислении p, v или T, когда две из этих величин известны. Вполне вероятно, что само получение коволюмного уравнени состояния продуктов взрыва на основе данных для нитрометана, нитроглицерина, гексогена и тэна стало возможным из-за их близких температур детонации.

Если, следуя Ландау и Станюковичу ([9]), ввести в уравнения энергии давления члены, учитывающие взаимное отталкивание молекул при больших давлениях, и записать $E = \int^T c_v\,dT + E_{\text{упр}}$ и $p = \frac{nRT}{v} + p_{\text{упр}}$, то величин $E_{\text{упр}}$ для нитрометана, нитроглицерина и гексогена ($\rho_0 = 1{,}80$ г/см^3) соответственно будут около 4, 37 и 50% от E, считая, что остальное равно внутренней энергии продуктов в идеальном газовом состоянии. В то ж время $\frac{nRT}{v}$ мало меняется и равно для нитрометана $23\cdot10^3$ атм, нитроглицерина $24\cdot10^3$ атм и гексогена $28\cdot10^3$ атм, что составляет примерно 17,3 9,2 и 7,2% от величины давления p. Полученные результаты указываю на важность экспериментального определения температуры для вывод и проверки уравнения состояния продуктов взрыва и выражения для внутренней энергии, без которых трудно произвести вычисления параметров детонационной волны.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
27 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Л. Аленцев, А. Ф. Беляев и др., ЖЭТФ, 16, 990 (1946). [2] F. C. Gibson, M. Bowser et al., J. Appl. Phys., 29, 4 (1958). [3] А. Н. Дремин ДАН, 128, № 5 (1959). [4] M. A. Cook, J. Chem. Phys., 15, 518 (1947); 16, 1081 (1948) [5] H. Jones, Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena Baltimore, 1949. [6] S. Paterson, Research, 1, 221 (1948). [7] Cottrell, S. Paterson, Proc. Roy. Soc., A 213, 214 (1952). [8] M. A. Cook, Science of High Explosives, N. Y., 1958. [9] Л. Д. Ландау, К. П. Станюкович, ДАН, 46, 339 (1945).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Х. ЕНИКЕЕВ, Л. Я. МАРГОЛИС и член-корреспондент АН СССР
С. З. РОГИНСКИЙ

ИЗМЕНЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ОКИСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ ДОБАВОК

При изучении механизма действия добавок на каталитические свойства олупроводников основное внимание уделялось сопоставлению этих свойств электропроводностью. Несмотря на большой экспериментальный матеиал (1), характер связи электронных и химических свойств полупроводика остается неясным. Вероятно, это объясняется отчасти трудностью пеехода от объемных характеристик полупроводника к поверхностным и возожностью значительных различий по фазовому и химическому составу ежду поверхностью и объемом. Для порошков и пористых тел к этому доавляются трудности проведения сравнимых измерений электропроводности. а основании этих соображений, а также результатов теоретических раот, указывающих на большое значение заряжения поверхности относителько объема для поверхностных процессов ([2],[3]), мы решили исследовать влияие модифицирующих добавок на работу выхода полупроводников. Большая асть опытов была поставлена с окислами двухвалентных металлов (NiO, uO, ZnO), содержащими ионы лития и других щелочных металлов. Эти оны оказывают очень сильное влияние как на электропроводность, так и а адсорбционную и каталитическую активность соответствующих окислов), но при попытках истолкования наблюдаемых соотношений между электопроводностью и активностью встречаются непреодолимые затруднения.

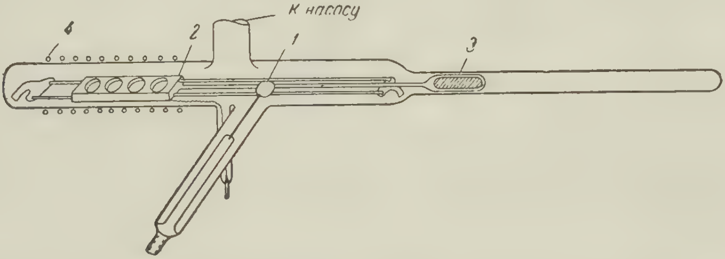


Рис. 1. Ячейка для измерения контактной разности потенциалов: 1 — отсчетный электрод, 2 — металлическая пластинка с углублениями для образцов, 3 — железный сердечник, 4 — электрическая печь

Работа выхода электронов (φ) определялась по контактной разности поенциалов, измеренной методом вибрирующего конденсатора (ζ). Сравниваеые препараты окисных полупроводников помещались в разные углублеия металлической пластинки (рис. 1). С помощью электромагнита их можо было поочередно подводить под вибрирующий золотой электрод *1*. Таой метод измерения сводит до минимума влияние колебаний работы выхода тсчетного электрода на измеряемую величину, обеспечивая в то же время ждественность тренировки и условий измерения.

Результаты разных опытов с одними и теми же препаратами воспроизволись с точностью 0,05 в; ошибка измерений φ не превышала 0,01 в. Все препараты подвергались идентичной тренировке в вакууме или в атмосфер CO для очистки поверхности от адсорбированного кислорода при температуре 300—400° с последующей откачкой до давления $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Измерения контактной разности проводились при комнатной температуре.

Твердые растворы Li_2O в NiO и CuO приготовлялись совместным разложением смесей карбонатов на воздухе нагреванием при 850—900°. Рентгенограммы, снятые М. Я. Кушнеревым, показывают образование твердых растворов для систем $Li_2O + NiO$ и $Li_2O + CuO$. Образцы окиси цинка с добавкой Li_2O готовились разложением оксалата лития на окиси цинка при 450, 800 и 1200°.

На рис. 2 показано изменение работы выхода $\Delta\varphi$ для CuO, NiO и ZnO, наблюдаемое при введении лития. Растворение лития в решетке вызывает значительное уменьшение работы выхода (до 0,6—0,8 эв).

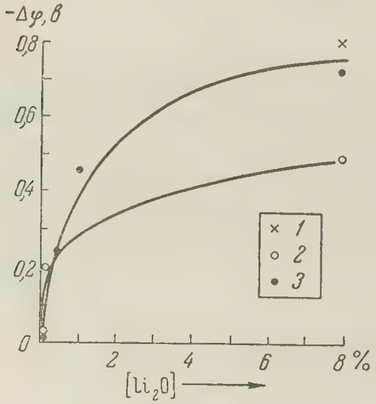


Рис. 2. Изменение работы выхода электрона CuO (*1*), NiO (*2*) и ZnO (*3*) при введении Li_2O (20°)

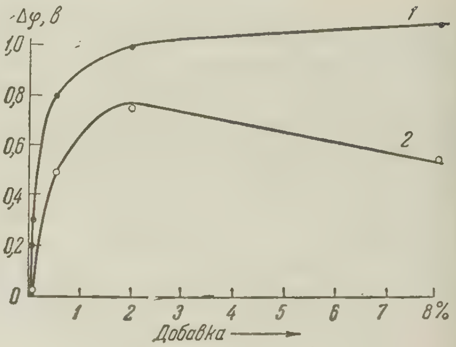


Рис. 3. Изменение работы выхода окиси цинка при введении Na_2O (1) и Cs_2O (*2*) при 20°

Следует подчеркнуть, что состояние Li_2O в ZnO пока не установлено с такой определенностью, как для NiO, так как рентгенограммы не обнаруживают изменений параметра решетки, превышающих 0,0002 Å.

С увеличением концентрации Li_2O работа выхода падает сначала резко, а затем более медленно и достигает для концентрации Li_2O 8% в ZnO — 0,7 эв. Интересно отметить, что для образцов ZnO с примесью Li_2O, прокаленных при разных температурах, наблюдается почти одинаковое падение работы выхода.

Образование твердых растворов Li_2O и NiO сопровождается резким ростом электропроводности (σ) и падением энергии активации электропроводности (E_σ) (⁶). Для дырочного полупроводника NiO это означает, что уровень Ферми f в объеме смещается к потолку валентной зоны и, следовательно, должно наблюдаться увеличение работы выхода $\Delta\varphi$. Экспериментальные данные показывают, что $\Delta\varphi$ в этом случае уменьшается.

Для электронного полупроводника ZnO энергия активации проводимости увеличивается от 0,2 до 1,6—2,0 эв, при введении лития (⁷), т. е. под влиянием примеси Li_2O уровень Ферми в объеме кристалла также смещается к потолку валентной зоны. Работа выхода для $Li_2O + ZnO$ должна была бы увеличиться. Однако наши данные показывают, что работа выхода при введении Li_2O в электронный полупроводник (ZnO), как и дырочный NiO, изменяется в одном направлении (φ уменьшается).

В рамках зонной модели это можно объяснить противоположным влиянием добавки, находящейся в объеме и на поверхности, на уровень f, а именно: катион лития, находящийся на поверхности полупроводника (NiO, CuO, ZnO), может быть донором, а в объеме — акцептором электронов.

аблюдаемые изменения Δφ хорошо согласуются с характером влияния $_2$O на адсорбционную и каталитическую активность NiO и ZnO.

Подтверждением вывода об определяющем значении для Δφ примеси, кализованной на поверхности, служит изменение φ при введении натрия цезия (рис. 3). Препараты готовились разложением оксалатов и нитратов ZnO при 400—700°. Как видно из рис. 3, Na и Cs еще более резко умень ают работу выхода, что связано, по-видимому, с их преимущественно по рхностной локализацией на ZnO. (Трудно представить образование твер ого раствора для иона Na и осо нно Cs в ZnO в виду большой азницы в радиусах ионов.)

Из других добавок нами изуча ись окислы железа и хрома в CuO, кислы магния и железа в NiO и вуокись тория в ZnO (рис. 4). Толь о для MgO удалось доказать об азование твердых растворов без бразования других фаз или сме ей. Данные, полученные для си емы MgO + NiO, показывают, то отсутствие изменения E_σ для вердых растворов (^{8}) еще не озна ает неизменности Δφ для этой истемы.

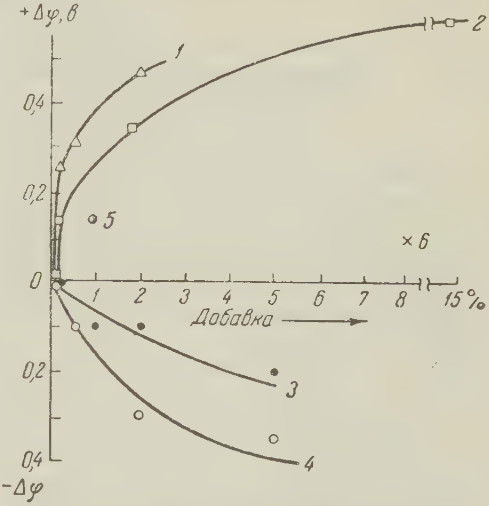


Рис. 4. Изменение работы выхода CuO, NiO и ZnO при введении различных добавок: *1* — ZnO + ThO$_2$; *2* — ZnO + ZnSO$_4$; *3* — CuO + Fe$_2$O$_3$; *4* — CuO + Cr$_2$O$_3$; *5* — NiO + +F$_2$O$_3$; *6* — NiO + MgO.

Сравнение действия различных обавок, введенных в один и тот же олупроводник (ZnO), на измене ие работы выхода показывает, что для 2% Na$_2$O + ZnO умень ается на 0,8 эв, а для 2% ThO$_2$+ + ZnO увеличивается на 0,4 эв. ведение группы SO_4^{2-} на поверх ость ZnO увеличивает работу ыхода на 0,5 эв. Таким образом, введение различных добавок в окисные по упроводники позволяет в широких пределах изменять работу выхода лектронов. Сопоставление литературных данных по изменению электро роводности твердых растворов с данными по измерению работы выхода для тих систем указывает на сложную зависимость между объемными и поверх остными электрическими свойствами модифицированных полупроводников.

В заключение авторы выражают благодарность Г. М. Жабровой за пре оставление препаратов окиси цинка с добавками и М. Я. Кушнереву за ентгенографический и электронографический анализ образцов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Parravano, M. Boudart, Advances in Catal., 7, 47 (1955). [2] K. Hauffe, ibid., 7, 213 (1955); S. Roy Morrison, ibid., 7, 259 (1955); . Ф. Волькенштейн, Усп. хим., 27, 1304 (1958). [3] С. З. Рогинский, АН, 124, 817 (1959). [4] G. M. Schwab, J. Block, Zs. Phys. Chem., 1, 42 (1954); . П. Кейер, С. З. Рогинский, И. С. Сазонова, ДАН, 106, 859 (1956). В. Ф. Боголюбов, Радиотехника и электроника, 1, 527 (1957). [6] E. I. W. Ver ey, P. W. Haayman, F. C. Romein, Chem. Weekbl., 44, 705 (1948); C. Wag er, J. Chem. Phys., 18, 69, (1950). [7] Н. П. Кейер, Л. Н. Куцева, Сборн. робл. кинетики и катализа, № 10 (1959) в печати; Н. П. Кейер, Г. И. Чижико а, там же; Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 9, № 2 (1959). [8] И. С. Сазонова, Канд. диссертация, М., 1957.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Н. ЗАДУМКИН

К ВОПРОСУ О ВЕЛИЧИНЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТАЛЛОВ НА ГРАНИЦЕ КРИСТАЛЛ — РАСПЛАВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 X 1959)

Свободная поверхностная энергия σ_{12} однокомпонентной системы на границе твердое тело — расплав имеет важное значение в процессе кристаллизации из расплава. Имеется единственная работа (¹), в которой предпринята попытка теоретического расчета σ_{12} для металлов. При вычислении σ_{1} Скапский (¹) пользуется формулой Дюпре, полагая в ней работу адгези равной удвоенному значению поверхностного натяжения жидкой фазы н границе с собственным насыщенным паром. Однако последняя величина безусловно, меньше работы полного удаления жидкости с поверхности твердого тела. Поэтому результаты, полученные Скапским, заведомо завышены

В данной работе мы даем простой метод для оценки межфазной поверхностной энергии металлов на границе поликристалл — расплав.

Согласно термодинамической теории капиллярности, развитой Гиббсом избыточная свободная поверхностная энергия переходного слоя, разделяющего две фазы с объемами v' и v'', определяется выражением

$$F_S = F - w'v' - w''v'', \tag{1}$$

где w' и w'' — свободные энергии единицы объема гомогенных фаз (вдали о поверхности раздела); F — свободная энергия всей системы.

Избыточную свободную энергию, приходящуюся на единицу поверхности раздела фаз, называют поверхностной свободной энергией

$$\sigma_{12} = F_S / S, \tag{2}$$

где S — площадь поверхности раздела.

Известно, что в жидкой фазе (расплаве) отсутствует дальний порядок. Поэтому для кристаллической грани, соприкасающейся с расплавом, формулу (2) для σ_{12} можно записать (²) так:

$$\sigma_{12} = \sum_{k=0}^{\infty} (F_S^{(k)} - F'_v)\, n_S^{(k)} + \int_{r_0}^{\infty} [w(z) - w'']\, dz, \tag{3}$$

где $F_S^{(k)}$ и $n_S^{(k)}$ — соответственно полная свободная энергия одной частицы внутри твердой фазы и число частиц на 1 см² плоскости, находящейся на расстоянии $r = kr_0$ от кристаллической грани, граничащей с расплавом (r_0 — межплоскостное расстояние).

Если принять, что ближний порядок в расплаве сохраняется и плотность жидкой фазы при температуре плавления отличается от плотности кристалла при той же температуре на p %, то на поверхности кристаллической грани, соприкасающейся с расплавом, n_S частиц имеют число ближайших соседей такое же, как и внутри кристалла, и $\Delta n_S = {}^2/_3\, pn_S$ частиц по Δf недостающих соседей каждая.

Беря нулевое приближение и считая $w(z) = w''$, имеем

$$\sigma_{12} = (F_S^{(0)} = F'_v)\, n_S + (F_S - F'_v)\, \Delta n_S. \tag{4}$$

Очевидно, что

$$F_S^{(0)} - F'_v = \frac{Q}{f_{kv}} \Delta f, \tag{5}$$

к как на границе кристалл — расплав каждая частица из числа n_S имеет ослабленных связей на величину Q / f_{kv} каждая, где Q — теплота плавения в расчете на одну частицу, f_{kv} — координационное число объема.

Второе слагаемое в (4) согласно ([3],[4]) будет

$$(F_S - F'_v) \Delta n_S = {}^2/_3\, p\sigma\,(hkl), \tag{6}$$

е $\sigma\,(hkl)$ — поверхностное натяжение рассматриваемой грани металла и температуре плавления.

Подставляя (5) и (6) в (4), окончательно получим следующую формулу я межфазной поверхностной энергии грани (hkl) — расплав:

$$\sigma_{12}\,(hkl) = \frac{\Delta f}{f_{kv}}\,(hkl)\, n_S\,(hkl)\, Q + \frac{2}{3} p\sigma\,(hkl). \tag{7}$$

Ввиду того, что в кристалле кубической системы 6 граней (100), 12 граей (110) и 8 граней (111), то очевидно, что для произвольного сечения поикристалла мы получим следующее значение поверхностной энергии на анице поликристалл — расплав:

$$\bar{\sigma}_{12} = \frac{6\sigma_{12}\,(100) + 12\sigma_{12}\,(110) + 8\sigma_{12}\,(111)}{26}\,. \tag{8}$$

В табл. 1 мы приводим результаты вычисления $\bar{\sigma}_{12}$ для некоторых металов гранецентрированной кубической структуры и экспериментальные значения поверхностного натяжения жидких металлов при температуре плавления. Опытные величины Q взяты из ([5]), p — из ([1]), а при отсутствии послених в ([1]) принято $p = 3\%$.

Таблица 1

Результаты вычисления $\bar{\sigma}_{12}$ по формуле (8)

Металл	$n_{(100)} \cdot 10^{-14}$	$Q \cdot 10^{+13}$, эрг/атом	Т-ра плавл. °K	P, %	σ, эрг/см²	σ_{12}, эрг/см²	
						выч.	эксп.
Ag	11,1	1,88	1234	4,5	923	119	126
Au	11,0	2,17	1336	5,2	1120	145	132
Cu	14,6	2,16	1356	4,1	1154	170	177
Pb	7,62	0,718	600	3,4	461	35,4	33
Al	11,5	1,74	933	3,0	860	95,0	93
Pt	12,0	3,66	2047	6,9	1819	288	240
β-Ni	16,2	3,00	1725	3,0	1735	223	—
β-Co	16,0	2,68	1763	3,0	1936	217	—

Рассчитанные нами по формуле ([8]) значения $\bar{\sigma}_{12}$ удовлетворительно соасуются с экспериментальными результатами, приведенными в ([6]).

Из табл. 1 видно, что межфазное натяжение металлов на границе поликриалл — расплав составляет примерно 8 — 15% от поверхностного натяжеия металлов при температуре плавления.

Поступило
7 V 1959

Кабардино-Балкарский
государственный университет

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. S. Skapski, Acta Metallurgica, 4, 576 (1956). [2] С. Н. Задумкин, Изв. ысш. учебн. зав. СССР, Физика, № 2, 151 (1958). [3] С. Н. Задумкин, ДАН, 101, 5, 507 (1955). [4] С. Н. Задумкин, ДАН, 112, № 3, 453 (1957). [5] Г. Кэй, Лэби, Справочник физика-экспериментатора, 1949. [6] Я. С. Уманский, Н. Финкельштейн и др., Физическое металловедение, 1955.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. КАКОВСКИЙ и Н. Г. ТЮРИН

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МЕДИ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 X 1959)

В литературе ([1], [2], [3-7]) описано много случаев повышения скорости редокси-процессов в присутствии ионов, обладающих переменной валентностью. Причину этого многие авторы склонны видеть в каталитическом характере действия таких ионов, но их влияние на скорость растворения металлов изучено слабее.

При растворении благородных металлов решающим этапом процесса является их деполяризация ([8]), т. е. отвод электронов с поверхности металлов, так как сам процесс комплексообразования протекает достаточно быстро и без кинетических осложнений (например, $AgCl + 2CN' = Ag(CN)_2' + Cl'$). Действие кислорода-окислителя, воспринимающего электроны в несколько стадий, обычно сопровождается заметными кинетическими осложнениями ([1]), но ионы меди, изменяя свою валентность путем приема или отдачи одного электрона, а также способствуя образованию свободных радикалов ([2,5]), могут очень облегчить процесс деполяризации. Это явление может иметь практическое значение для ускорения растворения металлов из руд и заводских продуктов. Для того чтобы подробнее изучить каталитическое действие ионов меди был исследован процесс растворения серебра в аммиачных растворах.

Была рассчитана термодинамическая вероятность реакции:

$$2Ag + {}^1/_2 O_{2\,(г)} + H_2O + 4NH_{3\,(р-р)} = 2Ag(NH_3)_2^+ + 2OH', \qquad (1)$$

$$\Delta G^0 = 2(-4{,}13) + 2(-37{,}60) - (-56{,}70) - 4(-6{,}36) = -1{,}32 \quad \text{ккал.}$$

Убыль свободной энергии при стандартных условиях сравнительно невелика, но для реальных условий (концентрации серебряного комплекса и иона гидроксила равны 10^{-3}, аммиака — 2,5 моль/л) положение будет более благоприятным:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[Ag(NH_3)_2^+]\,[OH']^2}{[NH_3]^4\, P_0^{1/2}} = -1{,}32 + 1{,}3643 \lg \frac{(10^{-3})^2\,(10^{-3})^2}{(2{,}5)^4\, 1^{1/2}} =$$

$$= -1{,}32 + 1{,}3643 \lg 2{,}5 \cdot 10^{-14} = -1{,}32 - 18{,}54 = -19{,}86 \text{ ккал.}$$

Согласно этому расчету серебро должно хорошо растворяться в аммиачных растворах в присутствии кислорода, однако не исключена возможность того, что кинетические осложнения могут уменьшить скорость этого процесса.

Для выяснения этого вопроса были поставлены опыты растворения серебра в чистом аммиачном растворе и с различными добавками. Опыты проводились в автоклаве с магнитной мешалкой ([9]) с использованием методики вращающегося диска ([10]). Концентрация аммиака одинакова во всех опытах и равна 3,3 моля/л, температура 67°, общее давление 2 ат (парциальное давление кислорода около 1,5 ат), поверхность серебряного диска 2 см², число оборотов — 2800 в минуту. Изучено влияние следующих добавок на корость растворения: сульфата аммония 0,11 г-моль/л (опыты 2 и 4), ионов еди * — 0,01 г-ион/л (опыты 3 и 4); опыт 1 — только с одним аммиаком. ривые скорости растворения приведены на рис. 1. Линейный характер тих кривых позволяет вычислить удельные скорости (v) растворения сереб- а в растворах различного состава. В растворе, содержащем только аммиак пыт 1), $v = 4{,}3 \cdot 10^{-9}$ г-моль·см$^{-2}$·сек$^{-1}$; в растворе, содержащем аммиак сульфат аммония (опыт 2),— $1{,}7 \cdot 10^{-8}$; в растворе, содержащем аммиак и едный аммиачный комплекс (опыт 3), $5{,}4 \cdot 10^{-8}$, а при наличии в растворе H_3, медного комплекса и $(NH_4)_2SO_4$ (опыт 4) $7{,}2 \cdot 10^{-8}$ г-ат·см$^{-2}$·сек$^{-1}$.

Для изучения зависимости скорости растворения серебра от концен- рации аммиака были поставлены опыты при следующих условиях: темпера- ура 70°, давление кислорода 3 ат, концентрация ионов меди 0,01 г-ион/л, онцентрация аммиака от 0,09 до 3,3 г-моль/л. Результаты опытов приве- ены на рис. 2. Из полученных данных следует, что скорость растворения величивается пропорционально первой степени концентрации аммиака растворе.

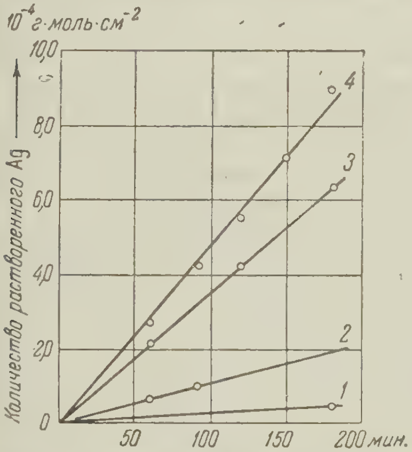


Рис. 1. Кинетические кривые растворения серебра в растворе аммиака с различными добавками: *1* — NH_3 3,36 г-моль/л; *2* — то же + $(NH_4)_2SO_4$ 0,11 г-моль/л; *3* — то же, Cu^{++} 0,11 г-ион/л; *4* — то же + $(NH_4)_2SO$ 0,11 г-моль/л, Cu^{++} 0.01 г-ион/л

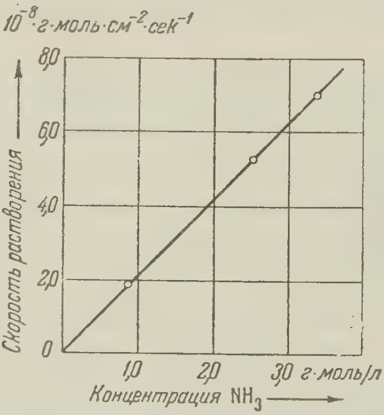


Рис. 2. Зависимость скорости растворения серебра от концентрации аммиака

Для выяснения влияния концентрации медно-аммиачного комплекса ыла поставлена третья серия опытов: температура 70°, давление кислоро- а 3 ат, концентрация аммиака 2,3 г-моля/л, концентрация меди переменна. езультаты этой серии опытов приведены на рис. 3.

Обсуждение результатов

Как и было предположено, изучаемая реакция осложнена медленно ротекающим процессом деполяризации — скорость растворения серебра чистых аммиачных растворах очень невелика. Добавка сульфата аммония аметно повышает скорость растворения, но действие его значительно сла- бее, чем медно-аммиачного комплекса. Прибавление сульфата аммония к рас- твору, содержащему ионы меди и аммиак, увеличивает скорость растворения еребра примерно на такую же величину ($7{,}2 \cdot 10^{-8} — 5{,}4 \cdot 10^{-8} = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$) как и в отсутствие меди ($1{,}7 \cdot 10^{-8} — 0{,}4 \cdot 10^{-8} = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$). Действие сульфата ммония, видимо, не является каталитическим (его можно рассматривать как буфер по отношению к сильным щелочам, иону гидроксила, которы замедляет восстановление кислорода), тогда как медный аммиачный комплекс может легко воспринимать один электрон и облегчать деполяризаци растворяющегося благородного металла. В аммиачных растворах медь легч меняет свою валентность, чем в сульфатных (1), и продукт реакции — ио $Cu(NH_3)_2^+$ — устойчив и может накапливаться в растворе в заметном количестве, тогда как ион Cu^+ диспропорционирует ($2Cu^+ = Cu^{++} + Cu$; $K_0 = = 7 \cdot 10^5$). Для реакции *

---

* Медь добавлена к раствору в виде гидроокиси (^{11}), чтобы не вводить сульфатный ион, оторый также несколько ускоряет растворение серебра в аммиачных растворах.

$$Cu(NH_3)_4^{++} + e = Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_{3(р-р)} \quad (2$$

$$\Delta G^0 = -15{,}52 + 2(-6{,}36) - (-29{,}11) = +0{,}87 \text{ ккал}; \; K_0 = 0{,}23; \; E_0 = +0{,}038 \text{ в}.$$

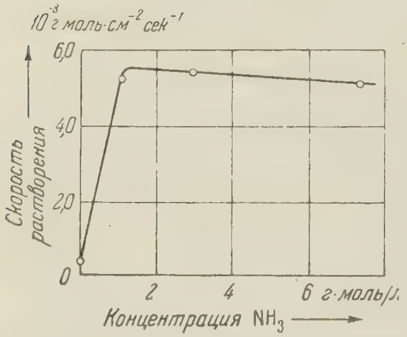


Рис. 3. Зависимость скорости растворения серебра от концентрации меди

Стандартная свободная энергия этого процесса близка к нулю, но есл концентрация аммиачного комплекс одновалентной меди в растворе буде невелика (за счет окисления кислородом), то комплекс двухвалентно меди будет легко воспринимать электроны, восстанавливаться и затем передавать полученные электроны кислороду (этот процесс особенно облегчается вследствие одноэлектронного характера обеих реакций). Термодинамическую вероятность последней реакци можно иллюстрировать следующим расчетом:

$$2Cu(NH_3)_2^+ + {}^1/_2\ O_{2(г)} + H_2O + 4NH_{3(р-р)} = $$
$$= 2Cu(NH_3)_4^{++} + 2OH', \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = 2(-29{,}11) + 2(-37{,}60) - 2(-15{,}52) - (-56{,}70) = -20{,}24 \text{ ккал}.$$

Приведенный расчет и поставленные опыты подтверждают, что аммиачный комплекс одновалентной меди легко и без кинетических осложнений (чт часто наблюдается при реакциях между растворенными веществами) окисляется кислородом, поступающим в раствор из газовой фазы. Отсутстви кинетических осложнений при переносе электронов от металла к кислороду аммиачными комплексами меди подтверждается следующим простым опытом: если к раствору, содержащему аммиачный комплекс двухвалентной меди, добавить металлическую медь и закрыть колбу пробкой, то происходит быстрое его обесцвечивание (восстановление меди до одновалентной); при открывании колбы раствор снова синеет (окисление кислородом воздуха).

В результате интенсивного протекания реакции (3) концентрация аммиачного комплекса одновалентной меди в растворе сильно снижается и аммиачный комплекс двухвалентной меди легко может проявить свойства деполяризатора — принимать электроны с поверхности серебра и передавать их кислороду, т. е. выступать в роли катализатора процесса растворения серебра в аммиачных растворах, ускоряя этот процесс. Приведенный нами расчет потенциала восстановления меди в аммиачном растворе (реакция 2) и значение стандартного потенциала серебра в аммиачном растворе (+0,372 в) позволяют сделать заключение о том, что для успешного перехода электронов с поверхности серебра к ионам $Cu(NH_3)_4^{++}$ необходима низкая концентрация в растворе аммиачных комплексов серебра и одновалентной меди. В присутствии кислорода концентрация иона $Cu(NH_3)_2^+$ очень мала и потен-

---

* Свободные энергии образования веществ, участвующих в реакциях, рассчитаны нами с использованием новейших данных, так как величины, приводимые в справочниках, часто неверны (12). Так, например, ошибочно значение $\Delta G^0 = -40{,}8$ ккал для $Cu(NH_3)_4^{++}$, приводимое в справочнике Латимера (13).

нал реакции (2) будет удовлетворять требованиям, предъявляемым к по- енциалам катализаторов — находиться между потенциалами реагирующих еществ: серебра и кислорода (6).

Приведенное нами несколько упрощенное представление о каталитиче- ком действии ионов меди в аммиачном растворе хорошо согласуется с вы- ываемым ими повышением скорости растворения серебра.

Данные, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что растворение еребра в аммиачных растворах является реакцией первого порядка по ммиаку, константа скорости которой $\left(k = \frac{Q}{sct}\right)$ в присутствии ката- изатора — ионов меди — достигает величины $2{,}1—2{,}4 \cdot 10^{-8}$ $л^{-1} \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$. то примерно на 2—3 порядка ниже величин констант скоростей гетеро- енных реакций растворения металлов, контролируемых скоростью диф- узии.

Особенно интересны опыты, результаты которых приведены на рис. 3. ля определенных условий проведения опыта (состав раствора, темпера- ура, давление кислорода) имеется некоторая «предельная» концентрация едно-аммиачного комплекса, выше которой скорость растворения серебра стается практически постоянной. Эта предельная концентрация связана скоростью диффузии реагирующих компонентов к поверхности серебра характерна для многокомпонентных гетерогенных реакций (например, еакции растворения благородных металлов в цианистых растворах в при- утствии кислорода). Наличие предельной концентрации медно-аммиачного омплекса является убедительным доказательством того, что он принимает частие в реакции растворения серебра в аммиачных растворах, перенося лектроны от металла к кислороду, повышает скорость процесса, снижает редное действие кинетических осложнений, т. е. является катализатором.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
10 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Фрумкин с сотр., Кинетика электродных процессов, Изд. Моск. унив., 952. [2] Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакцион- ой способности, Изд. АН СССР, 1958. [3] J. Klifford, J. Am. Chem. Soc., **80**, № 1, 245 (1958). [4] П. И. Левин, Е. С. Пронина Сборн. тр. ВНИИЦВЕТМЕТ, № 3, стр. 98 (1958). [5] H. Remy, Lehrb. der anorgan. Chem., **1**, 9 Aufl., Leipzig, 1957. И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, **1**, М., 1950. А. П. Снурников, В. Д. Пономарев, Цветные металлы, № 8, 22 (1956). И. А. Каковский, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 29 (1957). [9] Н. Г. Тюрин,). Б. Холманских, И. А. Каковский, Изв. высш. учебн. заведений, Цвет- ая металлургия, № 5, 69 (1958). [10] Я. В. Дурдин, З. У. Духнякова, Сборн. татей по общей химии, **1**, 163, Изд. АН СССР, 1953. [11] Ю. В. Карякин, И. И. Ан- елов, Чистые химические реактивы, М., 1955. [12] И. А. Каковский, ЖФХ, **29**, 2, 2268 (1955). [13] В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их по- енциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. И. ЛУКЬЯНОВА, академик П. А. РЕБИНДЕР и Г. М. БЕЛОУСОВА

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ СУЛЬФАТОВ

Исследование гидратационного твердения сульфатов с различными катионами представляет особый интерес. Составляя единую группу минеральных вяжущих веществ по классификации Журавлева — Мощанского ([1], [2]) с общим химизмом взаимодействия с водой, сульфаты позволяют широко варьировать условия кристаллизационного структурообразования. Они обнаруживают различия по кристаллическим структурам гидратов, по растворимости этих гидратов и исходных безводных солей, по способности образовывать устойчивые пересыщенные растворы в условиях концентрированных суспензий.

Как показали работы Е. Е. Сегаловой с сотрудниками ([3-5]), прочность дисперсных кристаллизационных структур твердения не является простой однозначной функцией химического состава и строения новых твердых фаз и определяется в основном кинетикой образования этих фаз. Важнейшими кинетическими характеристиками при этом являются продолжительность индукционного периода кристаллизации и скорость кристаллизации гидратов. Эти характеристики были получены нами для концентрированных суспензий девяти сульфатов, путем изучения кинетики тепловыделения при гидратации частично или полностью обезвоженных солей, кинетики их растворения, структурообразования в суспензиях и параллельно проводившихся микроскопических наблюдений. Методы исследования описаны нами ранее ([6-8]).

В соответствии с типом кинетических кривых гидратации и твердения все исследованные соли можно разделить по крайней мере на две группы, взяв при этом за основу продолжительность индукционного периода кристаллизации τ_i и соотношение между этой величиной и временем полной гидратации соли τ_h.

Особенности каждой из этих групп четко выявляются при изучении влияния на кинетику гидратации таких факторов, как дисперсность исходной соли и концентрация суспензии, т. е. отношение вода/твердая фаза (В/Т). На рис. 1 показаны два крайних случая влияния исходной дисперсности на кинетику гидратации сульфатов: $CdSO_4 \cdot H_2O$ и Na_2SO_4. Первый из них имеет четко выраженный индукционный период кристаллизации гидрата $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$, устойчивого при 20°, убывающий по мере увеличения дисперсности исходной соли. При этом τ_h (соответствующий уровень тепловыделения показан простым пунктиром) лишь в 2,5—3 раза превосходит τ_i. Такой же тип кинетической кривой гидратации с аналогичной зависимостью от дисперсности имеет, как известно, сульфат кальция — безводный или полуводный гипс. Совершенно иной характер кинетической кривой дает в этих условиях сульфат натрия; $\tau_i \approx 0$ и явление торможения гидратации тем более сильно выражено, чем ниже дисперсность исходной соли. Так, для соли с условной удельной поверхностью $S = 3000$ см²/г (по Товарову) 50% гидратации достигается лишь по истечении 3 час. взаимодействия с водой ($\tau_h = 1$ сутки). Наблюдения с поляризационным микроскопом уже при небольших увеличениях (400 ×) позволяют установить причину резкого рможения гидратации — образование на поверхности кристаллов исход- ой соли слоя плотно сросшихся кристаллов декагидрата. Подобные явле- ия до сих пор были обнаружены только для труднорастворимых веществ малым коэффициентом диффузии. Это явление и связанную с ним прямую ропорциональность между величиной условной удельной поверхности количеством соли, гидратирующейся за первые 3—5 мин., неправильно ыло бы отнести за счет гидратации безводной соли без предварительного астворения. Прямые измерения концентрации сульфата натрия в водной азе суспензии при интенсивном перемешивании и достаточно больших /Т позволяют обнаружить пересыщения, соответствующие табличным зна- ениям метастабильной рас- воримости безводной соли ри данной температуре. бразование кристалликов идрата непосредственно у ли на поверхности исход- ой соли вызвано, следо- ательно, высокими скоро- тями образования зароды- ей кристаллизации и их оста по сравнению со ско- остью диффузии ионов оли в раствор.

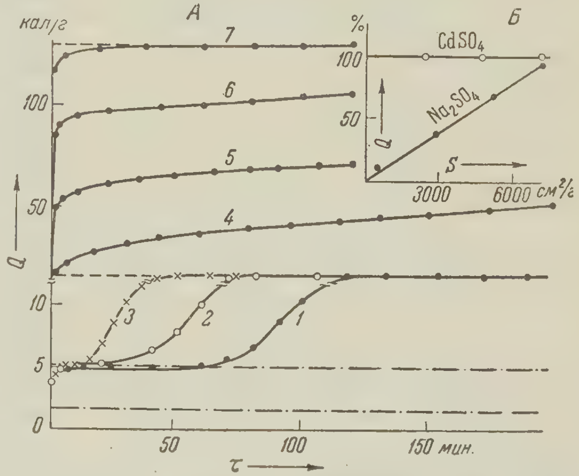


Рис. 1. *А* — Кинетика тепловыделения при гидратации $CdSO_4 \cdot H_2O$, В/Т = 0,21: *1* — *S* = 2400, *2* — *S* = 4700, *3* — *S* = 7100 см²/г и Na_2SO_4, В/Т = 1,20; *4* — *S* = 500, *5* — *S* = 2800, *6* — *S* = 5100, *7* — *S* = 7200 см²/г. *Б* — зависимость *Q* после конца индукционного периода (в процентах от теплоты полной гидратации) от дисперсности (*S*) исходной соли

Промежуточное поло- ение по типу кинетиче- ких кривых гидратации твердения) занимают ульфаты Mg, Zn, Cu, Co, e^{II} (моногидраты), об- адающие малым τ_i (1 — мин.) и слабо выражен- ым торможением гидра- ации.

Для объяснения разли- ий в кинетике гидратации ульфатов с разными ка- ионами нам кажется целесообразным привлечь современные представле- ия теории структуры растворов электролитов (9) и сведения о структуре ристаллогидратов исследованных солей. Известно, что в концентрирован- ых растворах многих гидратирующихся солей структура координационной феры катиона тождественна с ее структурой в кристаллогидратах. Такое оответствие между структурой растворов и кристаллогидратов из исследо- анных нами сульфатов осуществляется у солей Na, Mg, Zn, Co, Ni, Fe^{II}, огда как сульфаты Cd и Ca обнаруживают в своих устойчивых кристалло- идратах более низкое координационное число (к. ч.) катиона по воде (у Ca , у Cd$<$3), чем обычно наблюдающееся у этих катионов в растворах солей Ca 4,6, у Cd 6). Можно полагать, что работа образования зародышей кри- таллизации, а следовательно, и устойчивость пересыщенных растворов, бразующихся при гидратации соли, снижается по мере увеличения соот- етствия между структурой раствора и выделяющегося из него кристалло- идрата. Аналогичное явление встречается при кристаллизации из расплава еществ, для которых надежно установлено различие в структурах расплава твердого соединения (эфиры салициловой кислоты), что выражается боль- им значением τ_i. Образование наиболее устойчивых пересыщенных рас- воров наблюдалось у сульфатов Sr и Ba. Например, для сульфата стронция олучены стократные относительные пересыщения при τ_i, равном несколь- им минутам (10). При этом изменение к. ч. катиона по воде должно быть чень резким — от 6 или 4 до 0.

В кажущемся противоречии с высказанным здесь положением находитс сульфат никеля, гидратация которого от моногидрата до 7-гидрата протекае с большим τ_i. Однако, как показали измерения концентрации в процесс растворения этой соли и кинетики тепловыделения при гидратации с разны ми В/Т (рис. 2), большой индукционный период вызван медленным растворением соли: после достижения постоянной концентрации раствора (пр теплоте растворения 30 кал н 1 г H_2O) тепловыделение резк ускоряется. Этот эффект, соответствующий началу кристаллизации гидрата, достигаетс при относительных пересыщениях $C/C_0 = 1{,}09$, что указывае на их малую устойчивость Таким образом, сульфат никел можно отнести к той же кинетической группе, что и сульфаты Mg, Zn, Na. Следует отметить, что сульфат натрия, по-видимому, должен занимат особое место в данной классификации, так как для нег структура координационной сферы катиона соответствует не только структуре его концентрированног раствора, но и квазикристаллической структуре воды (к. ч. 4), что по-видимому и является причиной его кристаллизации в условиях концентрированных суспензий без заметного индукционного периода.

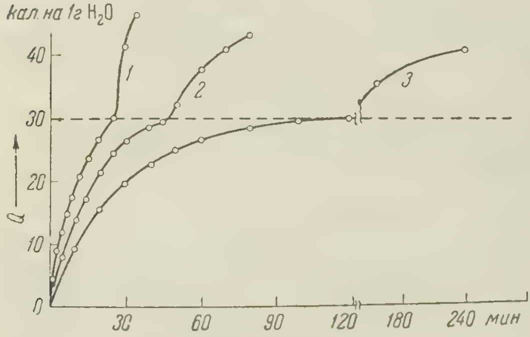


Рис. 2. Кинетика тепловыделения при гидратации $NiSO_4 \cdot H_2O$. 1 – В/Т = 0,65, 2 – В/Т = 1,00, 3 – В/Т = 1,40

Неодинаковая природа индукционного периода у солей — представителей различных кинетических групп — сульфатов никеля и кадмия — проявляется при затворении их моногидратов насыщенными растворами соответствующих солей. Как видно из рис. 3, в случае сульфата кадмия затворение насыщенным раствором существенно не меняет кинетику гидратации соли, снимая лишь эффект теплоты растворения. Только путем уменьшения работы образования зародышей кристаллизации, в данном случае путем введения кристаллической затравки, можно вызвать снижение τ_i периода и свести ег практически к нулю (рис. 3, *3*, *4*). Сульфат никеля, не образующий устойчивых пересыщений в условиях концентрированных суспензий, уже при затворении насыщенным раствором гидратируется без индукционного периода (рис. 3, *5*, *6*).

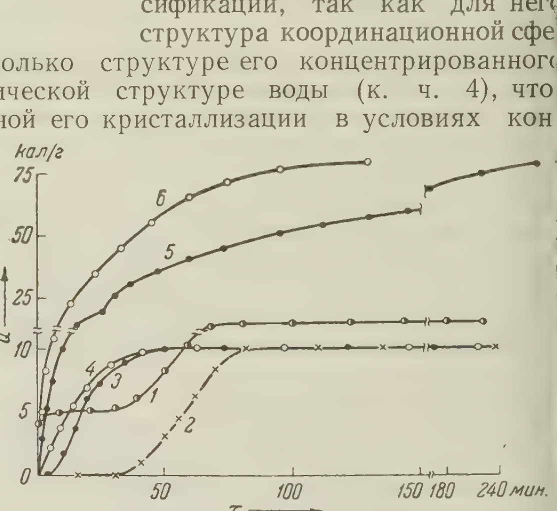


Рис. 3. Кинетика тепловыделения при гидратаци $CdSO_4 \cdot H_2O$ (*1—4*) и $NiSO_4 \cdot H_2O$ (*5*, *6*), затворенны водой — *1*, *5*; насыщенным раствором соответствующей соли — *2*, *6*; насыщенным раствором с добавками устойчивого кристаллогидрата — *3* (20%) и (60% от веса исходной соли)

Все исследованные соли при взаимодействии с водой в условиях концентрированных суспензий дают при твердении прочные кристаллизационные структуры при относительно высоких В/Т — как индивидуальные, так и в смеси с инертным наполнителем (молотый песок), который вводился нами для предотвращения седиментации при больших В/Т.

Из табл. 1 видно, что сульфат натрия относится к солям, способным к
дратационному твердению, что прежде отрицалось. Однако это свойство
роявляется лишь при затворении водой путем пропитки, без механиче-
ого перемешивания, что вызвано весьма малым τ_i.

В табл. 1 приводятся также значения прочности коагуляционных
руктур, возникающих после механического разрушения первоначальных
исталлизационных структур и обладающих прочностями на порядок
иже последних. Это доказывает, что прочность кристаллизационных струк-
р в данном случае не является
едствием только резкого умень-
ения В/Т при гидратации боль-
инства исследованных солей.

Предложенное дополнение к
ассификации вяжущих веществ
принципу соответствия струк-
р растворов и продуктов гидра-
ции применимо лишь к вещест-
м, образующим истинные кри-
аллогидраты при взаимодействии
водой, т. е. к соединениям, в ко-
рые вода входит в молекулярной
рме. К числу таких вяжущих
льзя отнести, например, сили-
ты кальция, продукты взаимодей-
вия с водой которых не являют-
простыми кристаллогидратами.

Таблица 1

Прочность дисперсных структур при гидратационном твердении сульфатов

Соль	S, см²/г	В/Т	Соль/«наполнитель»	p_m, кГ/см²	
				крист.	коаг.
Na_2SO_4	1200	1,2	1:5	13,3	—
	500	1,2	1:5	5,7	0,3
$ZnSO_4$	2400	0,7	1:1	140	0,8
$NiSO_4$	8000	1,0	1:3	25,6	0,5
$CdSO_4$	2400	0,2	1:0	166	0,8
	7300	0,3	1:1	170	—

нверсия вяжущих свойств при переходе от силикатов и их анало-
в по периодической системе Менделеева к сульфатам (¹), по-
димому, связана с тем, что для сульфатов характерно вхождение воды
молекулярной форме в координационную сферу катиона. Это вызывает
явление вяжущих свойств при уменьшении радиуса катиона в пределах
ной подгруппы периодической системы. Гидратация же силикатов выра-
ается прежде всего в изменении структуры аниона и в случае его увели-
ния вяжущие свойства должны усиливаться по мере увеличения радиуса
тиона, что и наблюдается.

Кафедра коллоидной химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Ф. Журавлев, Химия вяжущих веществ, М., 1951. [2] Н. А. Мощан-
кий, Тр. совещ. по химии цемента, М., 1956, стр. 114. [3] Е. Е. Сегалова,
Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, **114**, 594 (1957). [4] Е. Е. Сега-
ова, Е. С. Соловьева, П. А. Ребиндер, ДАН, **113**, 134 (1957). [5] Е. С. Со-
овьева, Е. Е. Сегалова, Колл. журн., **20**, 5, 620 (1958). [6] О. И. Лукья-
ова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, ДАН, **117**, 1034 (1957). [7] О. И. Лукья-
нова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., **19**, № 1 (1957).
Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, О. И. Лукьянова, Вестн. МГУ,
17 (1954). [9] О. Б. Самойлов, Структуры водных растворов электролитов и гид-
тация ионов, Изд. АН СССР, 1957. [10] Н. А. Фигуровский, Т. А. Кома-
ова, ЖНХ, **1**, 2820 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИ

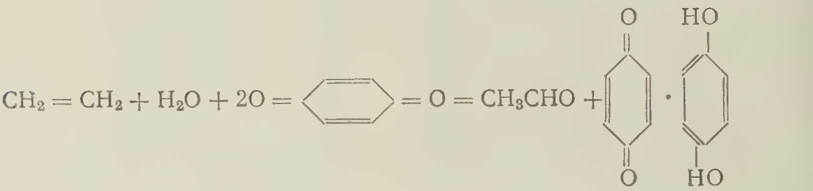
И. И. МОИСЕЕВ, М. Н. ВАРГАФТИК и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИ

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

В ходе изучения взаимодействия между хлористым палладием и олефинами мы осуществили следующие реакции окисления олефинов в карбонил ные соединения:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O_2 = CH_3CHO + H_2O \qquad (1$$

$$CH_2 = CH_2 + {}^1/{}_2O_2 = CH_3CHO \qquad (2$$



(3

Все реакции протекают в присутствии солей двухвалентного палладия, которые играют роль катализаторов окисления.

Первоначально целью нашей работы было исследование реакции соле Pd^{II} с олефинами, как примера реакций, протекающих через промежуточное образование π-комплексов с наличием дативных связей. По-видимому π-комплексы олефинов и углеводородов ацетиленового ряда с переходным элементами являются промежуточными соединениями во многих реакция ненасыщенных соединений. В частности, присоединение воды к ацетилен по реакции М. Г. Кучерова протекает, вероятно, через стадию образовани π-комплекса ацетилена с ионами двухвалентной ртути (1). Есть основани полагать, что образование π-комплексов имеет место также при реакция оксо-синтеза, некоторых реакциях полимеризации ацетилена и других.

В связи с этим исследование свойств π-комплексов олефинов с металлам представляет большой теоретический интерес. Представителем этого класс соединений является соль Цейзе (2) — $K[PtCl_3C_2H_4]$. Это устойчивое соединение, стабильность которого обусловлена тем, что помимо донорно-акцепторной связи в комплексе, вероятно, имеет место также дативное взаимодействие (3,4), в результате чего понижается эффективный положительный заря на углеродных атомах олефина. Андерсон (5) показал, что при кипячени водного раствора соли Цейзе происходит распад этого комплекса с выделением металлической платины. В продуктах реакции был найден уксусны альдегид. Можно думать, что существенное значение для этой реакции имее поляризация С-атомов двойной связи и, следовательно, поляризация связ С—Н под действием центрального атома. Если это так, то реакция палладиевого аналога соли Цейзе с водой должна происходить быстрее из-з меньшего ионного радиуса Pd и, как это можно полагать, менее выраженно способности 4 *d* электронов палладия к дативному взаимодействию по сравнению с 5 *d* электронами платины.

Таким образом, есть основания полагать, что восстановление солей палладия в водных растворах при действии олефинов или окиси углерода (протекает через образование и распад соответствующих π-комплексов. Эт

акция получила применение в анализе углеводородных газов как каче-
енная реакция на олефины и CO (7), а также была предложена для выделе-
я палладия из его водных растворов, содержащих другие благородные
таллы (8). Тем не менее химизм реакции олефинов с солями палладия
авался нераскрытым. Филлипс (6) нашел, что при восстановлении солей
лладия в водном растворе этиленом образуется уксусный альдегид. Со-
асно другим авторам, при реакции этилена с $PdCl_2$ образуется дихлор-
ан (7). Относительно характера продуктов реакции в случае гомологов
илена к началу выполнения этой работы (конец 1957 г.) в литературе ни-
ких данных не было.

Исследование реакции в условиях, когда происходит образование метал-
ческого палладия, связано с неудобствами, обусловленными дефицит-
стью солей палладия и высокой каталитической активностью мелкодис-
рсного металлического порошка, на поверхности которого могут идти
оричные процессы. Представлялось целесообразным провести эту реак-
ю в присутствии окислителя, который, не взаимодействуя с олефином и
одуктом его превращения, был бы способен достаточно быстро окислять
лладий, предотвращая его выпадение из раствора. В качестве такого рода
ислителя, если судить по стандартным окислительным потенциалам (9),
гут служить перекись водорода в подкисленных растворах, хинон, кис-
род и некоторые другие соединения.

Наши опыты показали, что разбавленные солянокислые растворы хло-
стого палладия, содержащие 3—5% перекиси водорода, при 40—45° мед-
нно поглощают этилен и пропилен с образованием соответственно уксус-
го альдегида и ацетона. Металлический палладий при этом не выпадает.
ким образом, в этих условиях реакция восстановления соли палладия
ефином сопровождается окислением образующегося при этом палладия пе-
кисью водорода:

Суммарная реакция представляет собой окисление олефина перекисью
дорода в карбонильное соединение. Однако, наряду с основной реакцией,
растворах происходит разложение перекиси водорода на кислород и воду.
корость реакции с повышением температуры возрастает значительно быст-
ее, чем скорость основного процесса. Эти обстоятельства, а также способ-
ость перекиси водорода окислять карбонильные соединения затрудняют
учение реакции солей палладия с олефинами в этих условиях.

п-Бензохинон является реагентом, позволяющим осуществить окисление
ефинов достаточно быстро в очень мягких условиях. Образующийся при
акции хингидрон в кислых растворах не восстанавливает соли палладия.
недостаткам, присущим этому окислителю, следует отнести трудности,
язанные с выделением продуктов окисления из реакционной смеси вслед-
вие летучести хинона и хингидрона.

Кислород при отсутствии других веществ очень медленно окисляет
таллический палладий. Поэтому мы попытались найти такой окислитель,
торый был бы способен окислять металлический палладий, а его восста-
вленная форма окислялась бы кислородом.

Нам удалось показать, что в качестве такого окислителя могут быть
пользованы соли окиси меди в растворах галогенидов. В растворах азот-
кислых или сернокислых солей окисление металлического палладия со-
ми окиси меди термодинамически невозможно. В растворах галогенидов
еет место образование ацидокомплексов типа PdX_4^{2-}. В результате этого
андартный окислительный потенциал $E^0_{Pd^{II}/Pd^0}$ понижается. С другой сто-
ны, в присутствии галогенид-ионов восстановление ионов двухвалентной
еди идет до солей одновалентной меди Cu_2X_2, при этом в результате ста-
лизации восстановленной формы окислительный потенциал $E^0_{Cu^{II}/Cu^{I}}$ воз-
стает.

Из сравнения стандартных окислительно-восстановительных потен-
алов (9) можно видеть, что изменение стандартной свободной энергии для

реакции окисления металлического палладия ионами Cu^{2+} в растворе хлоридов составляет 3700 кал/моль, а в растворе бромидов 1850 кал/моль что отвечает значениям константы равновесия при 25° соответственн $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}2 \cdot 10$.

Таким образом, термодинамические факторы благоприятствуют реакци окисления палладия в большей мере в растворах бромидов, чем в раствора хлоридов. Благодаря положительному значению ΔS реакции значение константы равновесия возрастает с повышением температуры как для бромидов так и для хлоридов. В наших опытах в качестве катализатора окислени применялась бромная медь.

В опытах по окислению олефинов кислородом газовая смесь пропускалась через раствор солей палладия и окиси меди при 90°. Газ диспергировался с помощью стеклянного фильтра. После реактора газ проходил чере систему скрубберов, в которых продукты реакции улавливались водой Этим путем нами из пропилена получен ацетон (идентифицирован по температурам плавления семикарбазона, тиосемикарбазона и 2,4-динитрофенилгидразона) и в небольших количествах (до 5% от суммы карбонильных) пропионовый альдегид (определен полярографически). Этим же методом из этилена получен уксусный альдегид, из бутиленов-2 метилэтилкетон. Наши данные в этой части полностью согласуются с данными Смидта и сотр. (¹⁰) работа которых появилась в печати ко времени окончания этой части исследования. Смидт и сотр. несколько другим путем также пришли к осуществлению окисления олефинов кислородом в присутствии солей палладия и меди

Таким образом, при пропускании смеси олефина и кислорода через раствор, содержащий соли палладия и окиси меди, протекают следующи реакции:

$$PdX_4^{2-} + C_2H_4 + H_2O = Pd + CH_3CHO + 2H^+ + 4X^- \tag{4}$$

$$Pd + 2Cu^{2+} + 6X^- = PdX_4^{2-} + Cu_2X_2 \tag{5}$$

$$\underline{Cu_2X_2 + {}^1/_2O_2 + 2H^+ + 2X^- + 2CuX_2 + H_2O} \tag{6}$$

$$C_2H_4 + {}^1/_2O_2 = CH_3CHO$$

Для выполнения условий стационарности скорости реакциий (4), (5) и (6) должны быть равны между собой. Взаимодействие олефина с Pd^{II} (4 протекает через стадию образования π-комплекса и, вероятно, вследстви этого сильно зависит от концентрации ионов, способных к образовани прочных ацидокомплексов типа PdX_4^{2-}. Это обстоятельство позволяет, применяя избыток галогенид-ионов (характерный для каждого олефина) и, варьируя концентрацию Cu^{II} и парциальное давление кислорода, поддерживат стационарный режим в реакторе.

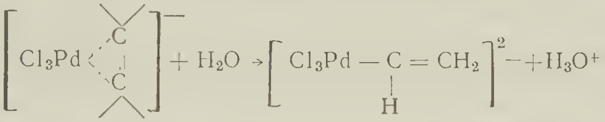
Необходимо отметить, что реакция окисления низших олефинов кислородом в карбонильные соединения может, по-видимому, представить такж практический интерес. В условиях проведения наших опытов с одним и образцов катализатора, содержащим 0,02 мол/л $PdCl_2$, 0,16 мол/л $CuBr_2$ и 0,04 мол/л $CuCl_2$, при температуре 90° и объемной скорости 100 л на 1 л катал. в час конверсия этилена составляет 25%, выход уксусного альдегида п прореагировавшему этилену более 95%. При пропускании смеси, содержащей 75% пропилена и 25% кислорода, через раствор, содержащий 0,02 мол/л $PdCl_2$, 0,15 мол/л $CuBr_2$ и 0,15 мол/л $CuSO_4$ при 90° и объемной скорост 100—150 л на 1 л катал. в час, конверсия пропилена составила 15—17% выход карбонильных на прореагировавший пропилен 95—96%. При пропускании через этот же раствор стехиометрической смеси кислорода с бутиленами-2 (цис- и транс-) со скоростью 65 л на 1 л катализатора в час конверсия олефинов составляла 15%.

Замещение атомов водорода при двойной связи на метильные группы приводит к снижению скорости реакции в ряду: $CH_2 - CH_2 > CH_3CH = CH_2 >$ $>$ цис- и транс-$CH_3CH = CHCH_3 \gg (CH_3)_2C = CHCH_3$. В этой же последова ьности падает устойчивость комплексов двухвалентной платины с оле- нами ([11]). Это обстоятельство позволяет полагать, что замедление реакции крайней мере частично связано с уменьшением константы комплексоб- зования, которая входит в качестве множителя в наблюдаемую кон- анту скорости.

Таким образом, во всех изученных случаях окисления суммарная реак- ия складывается из стадий образования и распада π-комплекса, а также акции окисления атомов палладия, образующихся при распаде π-ком- екса.

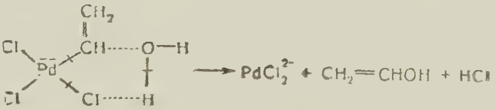
Имеющихся в настоящее время экспериментальных данных недостаточно я суждения о механизме этой реакции. Однако нам представляется лесообразным высказать некоторые предположения о механизме этого евращения.

Можно полагать, что первым актом распада π-комплекса является от- епление протона от сильно поляризованного атома углерода олефина



$$\left[Cl_3Pd \leftarrow \overset{\diagdown\diagup}{\underset{\diagup\diagdown}{C=C}}\right]^- + H_2O \rightarrow \left[Cl_3Pd - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = CH_2\right]^{2-} + H_3O^+ \qquad (7)$$

превращением π-комплекса в металлоорганическое соединение, которое и реакции с водой, возможно, через пятичленный комплекс превращается схеме:



$$\begin{aligned} &PdCl_2^{2-} \rightarrow Pd + 2Cl^- \\ &CH_2 = CHOH \rightarrow CH_3CHO. \end{aligned} \qquad (8)$$

В заключение отметим, что в случае некоторых олефинов взаимодействие солями палладия приводит к образованию комплексных соединений, син- и свойства которых описаны ранее ([12]).

Поступило
16 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. И. Моисеев, Диссертация, Моск. инст. тонк. хим. технол. им. М. В. Ломо- ова, М., 1958. [2] W. C. Zeise, Pogg. Ann. **21**, 497 (1831). [3] J. Chatt, A. Dunkanson, J. Chem. Soc., **1953**, 2939. [4] М. Е. Дяткина, ЖНХ, **3**, 9 (1958). [5] J. S. Anderson, J. Chem. Soc., **1934**, 971. [6] F. C. Phillips, Anorg. Chem., **6**, 213 (1894). [7] В. А. Соколов, Анализ газов, М.— Л., 1950, . 122. [8] S. C. Ogburn, W. C. Brastow, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1308 (1933). .М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных раство- , ИЛ, 1954. [10] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sie- r, R. Rüttinger, H. Kojer, Angew. Chem., **71**, 176 (1959). [11] А. Д. Гель- н, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Изд. АН СССР, 5, стр. 84. [12] И. И. Моисеев, Э. А. Федоровская, Я. К. Сыркин, НХ, 4, № 11, 2641 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. П. ТИМОФЕЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ НА ЗЕРНАХ СОРБЕНТА ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЬ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 20 X 1959)

Коэффициенты диффузии адсорбирующихся газов в пористых телах н являются постоянными в различных областях заполнения (1-3). Изучени этой зависимости, представляющей существенный интерес для выяснени механизма переноса вещества, проводится обычно на зернах правильно геометрической формы, для которых имеются решения дифференциальног уравнения диффузии. Такие зерна готовятся путем прессования порошков например сажи, силикагеля и т. п., или путем обточки зерен сорбента боле крупных размеров. Недостаток первого способа состоит в том, что спрессованные зерна являются лишь моделью, причем не всегда достаточно хорошо передающей структуру реальных пористых тел; во втором случае н исключена возможность засорения крупных пор мелкими частицами сорбента при обработке зерна, что в какой-то мере ведет к искажению результатов. Чтобы избежать этих неопределенностей, связанных с приготовлени объектов исследования, ниже рассмотрена возможность изучения зависимост коэффициента диффузии от заполнения на реальных зернах сорбентов.

Предположим, что зерно произвольной формы с равновесной величино адсорбции, отвечающей концентрации c_1, помещено в среду газа, концентрация которого поддерживается постоянной, равной c_2. Предположим далее что опыт проводится в узком интервале концентраций, в пределах которог коэффициент диффузии D и коэффициент Генри $\Gamma = \partial a/\partial c$ приближенн постоянны (a — величина адсорбции, c — концентрация).

В этом случае уравнение нестационарного процесса диффузии в однородной среде может быть записано в форме

$$\frac{\partial\gamma}{\partial t} = \frac{D}{1+\Gamma}\Delta\gamma, \qquad (1$$

где $\gamma = \frac{c-c_2}{c_1-c_2}$ — относительная концентрация; c — концентрация в зерн (функция координат и времени); Δ — оператор, выражение которого зависит от выбранной системы координат.

Дополнительным условием для десорбции будет $\gamma = 1$ при $t = 0$.

В большинстве случаев $1 \ll \Gamma$ (хотя это допущение и не являетс обязательным для дальнейшего изложения) и, следовательно,

$$\frac{\partial\gamma}{\partial t} = \frac{D}{\Gamma}\Delta\gamma. \qquad (2$$

Частное решение уравнения (2) по методу Фурье может быть представлено в виде произведения двух функций, одна из которых v зависи от времени, другая u — от координат, т е.

$$\gamma = Avu; \qquad (3$$

A — произвольная постоянная.

Функции v и u связаны уравнением

$$\frac{\Gamma}{D}\,\frac{v'}{v} = \frac{\Delta u}{u} = -k^2, \qquad (4$$

где k — произвольная постоянная.

Из (4) непосредственно следует, что

$$v = e^{-k^2\tau}, \tag{5}$$

де $\tau = Dt/\Gamma$. Постоянная интегрирования не написана, так как может ыть учтена коэффициентом A.

Подставляя (5) в (3), имеем

$$\gamma = Au e^{-k^2\tau}. \tag{6}$$

Общее решение выразится суммой частных решений, т. е.

$$\gamma = \sum_n A_n u_n e^{-k_n^2\tau}, \tag{7}$$

де коэффициенты A_n и k_n подобраны так, чтобы удовлетворить заданным словиям. Вид функции u_n определяется условием (4).

Нас в дальнейшем будет интересовать величина адсорбции, поэтому ерейдем к средней относительной концентрации $\bar{\gamma}$, которая находится нтегрированием γ по объему зерна W:

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{W}\int_W \sum_n A_n u_n e^{-k_n^2\tau}\, dW = \sum_n e^{-k_n^2\tau} \frac{1}{W}\int_W A_n u_n dW = \sum_n e^{-k_n^2\tau} B_n, \tag{8}$$

де величина $B_n = \frac{1}{W}\int_W A_n u_n dW$ не зависит от времени.

Ранее было принято, что $a = \Gamma c$ и, следовательно,

$$\bar{\gamma} = \frac{a - a_2}{a_1 - a_2} = \sum_n B_n e^{-k_n^2\tau}, \tag{9}$$

де a— величина адсорбции к данному моменту времени; a_1 и a_2 — равновесные величины адсорбции соответственно при концентрации c_1 c_2.

Уравнение (9) отвечает случаю десорбции. Для адсорбции ($a_2 > a_1$) равнение примет вид

$$\frac{a - a_1}{a_2 - a_1} = 1 - \sum_n B_n e^{-k_n^2\tau}. \tag{10}$$

Из уравнений (9) и (10) следует, что для заданной величины адсорбции (десорбции) $a = a_\xi$

$$\tau_\xi = \frac{Dt_\xi}{\Gamma} = \text{const}, \tag{11}$$

и, следовательно, для разных областей изотермы имеет место соотношение

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}\frac{t'_\xi}{t''_\xi}. \tag{12}$$

Величины с индексами 1 относятся к одному интервалу концентраций, с индексами 2 — к другому.

Уравнение (12) позволяет находить зависимость D от заполнения для зерен сорбента любой формы. Константы Генри для разных интервалов концентраций находятся из изотерм адсорбции, а время t_ξ — непосредственно из кинетических измерений.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
19 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. C. Carman, F. A. Raal, Proc. Roy. Soc., A, **209**, 38 (1951). [2] P. C. Carman, The Flow of Gases through Porous Media, Oxford, 1956. [3] K. Kammermeyer, Ind. and Eng. Chem., **50**, 697 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. ЭНТЕЛИС, Г. В. ЭППЛЕ и Н. М. ЧИРКОВ

ИОНИЗАЦИЯ ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛА В СРЕДЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ

ИЗМЕРЕНИЕ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ ДЕНО

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 7 VIII 1959)

В связи с усилением интереса к кинетике и механизму кислотно-каталитических реакций в неводных и смешанных растворителях появилась необходимость в измерениях величин функций кислотности в этих системах. Особенно большой интерес представляли измерения в спирто-водных средах. Первые же количественные работы (^{1}), посвященные этому вопросу, показали, что зависимость функции кислотности H_0 от состава среды весьма сложна и не поддается простой трактовке с точки зрения изменения основности среды, как это удавалось делать в других простейших случаях (^{2}).

Как показали Бартлетт и Цветкова, молярное снижение функции кислотности H_0 в системах $H_2SO_4 — H_2O$ (^{3},^{4}) и $H_3PO_4 — H_2O$ (^{4}) при добавлении изопропилового спирта намного превышает снижение от добавления воды. Еще более сложной зависимости функции кислотности от состава среды следовало ожидать в случае ионизации индикатора по типу трифенилкарбинола (^{5}) с выделением молекулы воды:

$$\mathrm{Ph_3\,COH} + \mathrm{H^+} \overset{K_{\mathrm{ArOH}}}{\rightleftarrows} \mathrm{Ph_3\,C^+} + \mathrm{H_2O}; \qquad K_{\mathrm{ArOH}} = \frac{a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Ph_3COH}}}{a_{\mathrm{H_2O}}a_{\mathrm{Ph_3C^+}}}. \tag{1}$$

Данные о значении функции кислотности C_0 для смешанных растворителей в литературе отсутствуют. Величины функции J_0 были получены Гольдом и Хоусом (^{5}) для системы $H_2SO_4 — H_2O — CH_3COOH$.

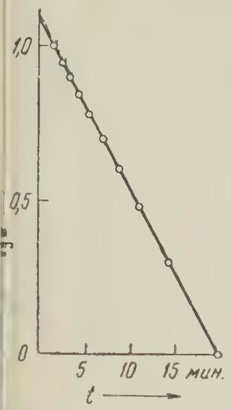
В настоящей работе была измерена зависимость функций кислотности Дено C_0 серной кислоты (43 — 60 % H_2SO_4) от концентрации добавленного изопропилового спирта (от 0,2 до 1,5 моль/л) при температурах 40, 54, 60°. Индикатором в измерениях служил трифенилкарбинол, ионизующийся в кислоте по уравнению (1) (^{5}). Функция кислотности растворов, содержащих различные концентрации спирта, рассчитывались по уравнению

$$C_{0_i} = \mathrm{p}K_{\mathrm{ArOH}} + \lg I_i, \tag{2}$$

где K_{ArOH} — константа равновесия реакции в системе $H_2SO_4 — H_2O$, а $I_i = \dfrac{[\mathrm{Ph_3COH}]_i}{[\mathrm{Ph_3C^+}]_i}$ — индикаторное отношение при i-й концентрации спирта; в квадратных скобках указаны концентрации частиц. Индикаторное отношение I_i находилось спектрофотометрически при $\lambda_{\max}$ 432 mμ в области, где поглощает только ионизованная форма, и, согласно закону Ламберта — Беера, измеряемая оптическая плотность $D = \varepsilon l[\mathrm{Ph_3C^+}]$. Концентрация $[\mathrm{Ph_3COH}]$ находилась из уравнения материального баланса. Измерения проводились на регистрирующем двухлучевом спектрофотометре марки СФ-2М в кюветах длиной 5 см, помещенных в термостатирующий кюветодержатель. Непосредственное измерение равновесной оптической плотности D_i для системы $H_2SO_4 — H_2O —$ *и*-C_3H_7OH затруднено тем, что при добавлении изопропилового спирта к раствору трифенилкарбинола в серной кислоте идет реакция псевдопервого порядка, вызываю-

ая уменьшение оптической плотности во времени. Поэтому плотность
находилась путем' экстраполяции прямых в координатах lg D — t к ну-
вому моменту времени ($t = 0$) (см. рис. 1).

При вычислении I_i для системы, содержащей спирт, необходимо учи-
ывать изменение удельного веса серной кислоты при добавлении в нее



ис. 1. График для вычи-
ения начальной оптиче-
ой плотности при t =
40°; 50,96% H_2SO_4 и
$C_{сп}$ = 0,5 моль/л

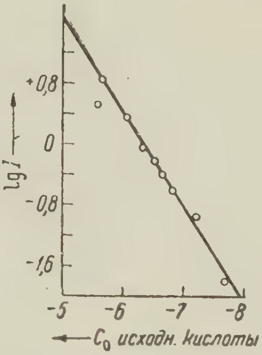


Рис. 2. График для определения рK трифенилкарбинола при t = 40°

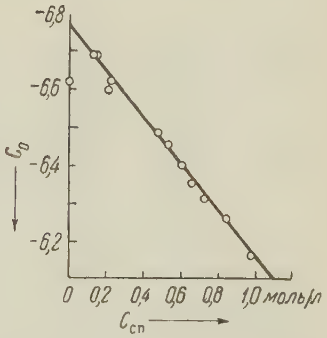


Рис. 3. Зависимость функции кислотности C_0 от концентрации добавленного спирта при t = 40°; 50,46% H_2SO_4

пирта. Для этого мы воспользовались формулой, предложенной в ра-
юте В. И. Цветковой (4):

$$d_i = d_0\,(1 - 0{,}054\,C_{сп}),$$

де d_0— удельный вес исходной серной кислоты; d_i — удельный вес кислоты,
одержащей изопропиловый спирт; $C_{сп}$— концентрация спирта в грамм-
олях на 1000 г исходной серной кислоты. Для расчетов C_0 по урав-
ению (2) мы пользовались значениями, полученными в системе
H_2SO_4— H_2O, не содержащей и-C_3H_7OH, считая, что в изученном
нтервале концентрации изопропилового спирта (от 0,2 до 1,5 моль/л)
еличина рK_{ArOH} практически не меняется. Отсутствующие
литературе значения рK_{ArOH} при повышенных температурах были
змерены нами в специальной серии опытов при 30; 40; 50; 60°. Зна-
ения рK_{ArOH} находились графически из зависимости lg I от C_0 при
g $I = 0$ согласно уравнению (2). В табл. 1 приведена зависимость lg I
т C_0 и значения рK_{ArOH} для 30; 40; 50; 60°. На рис. 2 представлен

Таблица 1

Зависимость индикаторного отношения от концентрации H_2SO_4

$t = 30°$			$t = 40°$			$t = 50°$			$t = 60°$		
H_2SO_4, %	C_0	lg I	H_2SO_4, %	C_0	lg I	H_2SO_4, %	C_0	lg I	H_2SO_4, %	C_0	lg I
43,22	—5,37	+1,416	44,35	—5,55	+0,524	46,78	—5,96	+0,482	43,19	—5,24	+0,776
45,05	—5,65	+0,78	44,90	—5,64	+0,845	47,80	—6,13	+0,086	43,29	—5,27	+0,627
46,95	—6,00	+0,495	47,28	—6,05	+0,356	48,72	—6,29	—0,104	45,10	—5,67	+0,491
48,22	—6,21	+0,182	48,66	—6,29	—0,04	50,43	—6,59	—0,414	47,33	—6,04	+0,160
49,17	—6,38	+0,083	49,90	—6,51	—0,213	52,01	—6,89	—0,746	49,42	—6,40	—0,20
50,66	—6,65	—0,286	50,48	—6,62	—0,396	53,47	—7,17	—1,062	51,44	—6,77	—0,60
52,06	—6,92	—0,782	51,46	—6,81	—0,599	54,50	—7,38	—1,242	52,14	—6,90	—0,744
53,89	—7,31	—1,194	53,42	—7,19	—0,942	55,60	—7,61	—1,638	53,28	—7,11	—0,895
55,62	—7,67	—1,95	55,70	—7,67	—1,773				54,19	—7,27	—0,985
56,72	—7,95								55,02	—7,47	—1,477
57,59	—8,16								56,10	—7,70	—1,645
									57,34	—7,97	
рK = — 6,38			рK = — 6,31			рK = — 6,21			рK = — 6,17		

Таблица 2

Температурная зависимость функции кислотности среды C_0 от концентрации добавленного спирта

$C_{сп}$, моль/л	C_0	$C_{сп}$, моль/л	C_0	$C_{сп}$, моль/л	C_0	$C_{сп}$, моль/л	C_0
$t = 40°$							
$C_{H_2SO_4} = 48{,}18\%$		$C_{H_2SO_4} = 50{,}46\%$		$C_{H_2SO_4} = 51{,}46\%$		$C_{H_2SO_4} = 53{,}42\%$	
0	—6,21	0	—6,62	0	—6,81	0	—7,19
0,16	—6,01	0,13	—6,69	0,07	—6,83	0,10	—7,16
0,32	—6,01	0,16	—6,69	0,096	—6,84	0,14	—7,18
0,43	—5,84	0,21	—6,60	0,19	—6,79	0,144	—7,19
0,59	—5,81	0,22	—6,62	0,195	—6,81	0,19	—7,09
0,69	—5,79	0,48	—6,49	0,21	—6,69	0,45	—7,02
0,71	—5,61	0,53	—6,46	0,250	—6,77	0,47	—6,96
$C_{H_2SO_4} = 49{,}30\%$		0,60	—6,40	0,28	—6,77	0,48	—7,02
0	—6,41	0,65	—6,35	0,31	—6,71	0,83	—6,87
0,31	—6,01	0,715	—6,31	0,44	—6,73	$C_{H_2SO_4} = 58{,}60\%$	
0,33	—6,10	0,84	—6,26	0,75	—6,38	0	—8,39
0,36	—6,13	0,97	—6,16	0,76	—6,45	0,19	—8,09
0,46	—6,14	1,99	—5,93	1,38	—6,09	0,80	—7,94
0,68	—6,01						
$t = 54°$				$t = 60°$			
$C_{H_2SO_4} = 46{,}76\%$		$C_{H_2SO_4} = 51{,}57\%$		$C_{H_2SO_4} = 44{,}24\%$		$C_{H_2SO_4} = 49{,}37\%$	
0	—5,94	0	—6,79	0	—5,46	0	—6,40
0,30	—5,78	0,305	—6,45	0,25	—5,24	0,23	—6,25
0,40	—5,66	0,49	—6,44	0,36	—5,34	0,35	—6,19
0,51	—5,66	0,60	—6,31	0,37	—5,27	0,37	—6,195
0,66	—5,50	$C_{H_2SO_4} = 52{,}34\%$		0,40	—5,28	0,44	—6,12
$C_{H_2SO_4} = 49{,}55\%$		0	—6,95	0,48	—5,26	0,46	—6,14
0	—6,42	0,39	—6,78	0,49	—5,25	0,47	—6,13
0,29	—6,21	0,53	—6,39	$C_{H_2SO_4} = 46{,}55\%$		0,48	—6,13
0,46	—6,13	0,49	—6,66	0	—5,91	$C_{H_2SO_4} = 51{,}26\%$	
0,46	—6,15	0,55	—6,51	0,18	—5,78	0	—6,74
0,60	—5,99	0,70	—6,57	0,29	—5,81	0,28	—6,62
0,63	6,00	$C_{H_2SO_4} = 54{,}14\%$		0,40	—5,73	5,38	—6,50
$C_{H_2SO_4} = 50{,}70\%$		0	—7,30	0,53	—5,63	0,51	—6,55
0	—6,65	0,29	—7,18	0,54	—5,66		
0,31	—6,42	0,51	—7,16	$C_{H_2SO_4} = 46{,}88\%$			
0,52	—6,35	0,68	—7,24	0	—5,97		
0,64	—6,31			0,49	—5,78		
0,77	—6,23			0,51	—5,76		
				0,53	—5,76		

график такой зависимости для 40°. Тангенс угла наклона прямой близок к единице.

Необходимые для нахождения рK_{ArOH} величины функции кислотности C_0 при температурах 30; 40; 50; 60° в литературе отсутствуют. Дл их вычисления мы воспользовались известно формулой (3)

$$C_0 = H_0 + \lg a_{H_2O} + \lg \frac{f_{ArC^+}}{f_{ArOH_2^+}}, \qquad (3$$

где a_{H_2O} — термодинамическая активность воды, $f_{ArC^+}/f_{ArOH_2^+}$ — отношение коэффициентов активности иона карбония и протонизованного карбинола. В расчетах по формуле (3) значени H_0 при различных температурах взяты и работы (6). Значения a_{H_2O} для систем H_2SO_4 — H_2O вычислялись из табличных данны (9) по упругостям паров воды над серно кислотой (p) и водой (p_S). Последний член в уравнении (3) принят н зависящим от температуры. Величина его для разных концентраци H_2SO_4 при 25° взята из работы Дено (7).

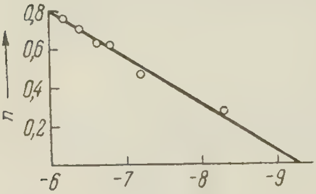


Рис. 4. Зависимость параметра n от функции кислотности C_0 исходной кислоты при $t = 40°$

По данным табл. 1 были вычислены величины теплоты и энтропи протонизации трифенилкарбинола в системе H_2SO_4—H_2O, которы оответственно равны $\Delta H = 3280 \pm 100$ ккал/моль и $\Delta S = -18{,}4 \pm 0{,}10$ кал/моль·град, откуда

$$2{,}3\,R\mathrm{p}K_{\mathrm{ArOH}} = -\frac{3280}{T} - 18{,}4.$$

В табл. 2 представлены вычисленные по уравнению (2) значения ункции кислотности C_0 серной кислоты различных концентраций с до- авками изопропилового спирта.

Таблица 3

Зависимость параметра n от кислотности C_0 исходной кислоты

$t = 40°$		$t = 54°$		$t = 60°$	
C_0	n	C_0	n	C_0	n
−6,21	0,755	−5,94	0,565	−5,46	0,496
−6,41	0,700	−6,42	0,455	−5,91	0,380
−6,62	0,626	−6,65	0,334	−5,97	0,320
−6,81	0,610	−6,79	0,310	−6,40	0,53
−7,19	0,456	−6,95	0,285	−6,74	0,21
−8,39	0,247				

Несмотря на то, что точность по- ученных данных не превышает 20%, вблизи 60% H_2SO_4, когда значения ${}_{\mathrm{Ph_3COH}}$ очень малы, ошибка иногда остигает 100%, четко можно вы- вить следующие закономерности.

Функция кислотности C_0, подоб- о H_0, падает с ростом концентрации пирта в системе по линейному за- ону (рис. 3) и

$$\Delta C_0 = C_{0_i} - C_0 = nC_{\text{сп}}. \qquad (4)$$

Эта зависимость имеет более рез- ий характер, чем зависимость для $_0$. Значения n уменьшаются с ростом концентрации исходной кислоты температуры, причем, как видно из рис. 4, в пределах одной темпе- атуры выполняется соотношение

$$n = a\,(C_0 + A), \qquad (5)$$

де C_0 относится к исходной H_2SO_4.

Например, при 40° $a = 0{,}304$, $A = 8{,}69$; при 54° $a = 0{,}281$, $= 7{,}93$ и при 60° $a = 0{,}228$, $A = 7{,}60$. Зависимость n от C_0 для ех температур представлена в табл. 3 и для $t = 40°$ на рис. 4.

Изменение характера зависимости между C_{0_i} и $C_{\text{сп}}$ в изученном диа- азоне температур и концентраций H_2SO_4 находится в соответствии с ипотезой о том, что влияние добавленного спирта на кислотность систе- ы кислота — вода сводится в основном к разрушению водородных свя- ей в структуре воды и повышению таким образом основности ее моле- ул [1, 8, 10]. Если это так, то повышение температуры, так же как и овышение концентрации кислоты, должны приводить к снижению сте- ени ассоциации молекул воды и способствовать тем самым уменьшению лияния спирта на изменение структуры растворителя, а значит и его сновность. Это следствие гипотезы подтверждается полученными данны- и: уменьшение n с ростом концентрации H_2SO_4 и уменьшение парамет- ов a и A с температурой. Различие в поведении C_0 и H_0 [3, 4] при до- авлении спирта к кислоте связано с влиянием спирта на термодинами- ескую активность неионизованной воды; добавленный в систему H_2SO_4— $_2O$ спирт связывает часть кислоты, освобождая тем самым воду и овышая a_{H_2O}. Увеличение a_{H_2O} ведет к падению C_0.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
4 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. A. Braude, J. Chem. Soc., **1948**, 1971. [2] С. Г. Энтелис, Н. М. Чир- ов, ЖФХ, **31**, 1311 (1957). [3] P. D. Bartlett, I. D. McCollum, J. Am. Chem. ос., **78**, 1441 (1956). [4] В. И. Цветкова, Кандидатская диссертация, Инст. хим. из., АН СССР, 1956. [5] V. Gold, B. W. J. Hawes, J. Chem. Soc., **1951**, 2102. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, ЖНХ, **1**, 506 (1956). N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., , 3044 (1955). [8] G. Bates, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, **38**, 699 955). [9] Справочник химика, **3**, 1952, стр. 234. [10] A. G. Mitchell, W. F. K. ynn-Jones, Disc. Farad. Soc., № 15, 161 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и М. В. АРТАМОНОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ОКИСИ ПРАЗЕОДИМА НА СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СТЕКОЛ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 28 VII 1959)

Для получения стекол, обладающих определенными оптическими постоянными, была проведена работа по изучению влияния добавок окис празеодима на свойства стекла.

Известно, что редкоземельные элементы, дающие окрашенные ионы, показывают характерные спектры поглощения в растворах, кристаллах просвечивающих минералах (1). Однако влияние окиси празеодима н свойства стекол и влияние состава стекла на спектральное поглощени празеодима почти не изучено. В отдельных исследованиях приводятс только качественные характеристики некоторых стекол, окрашенных окисью празеодима (2–4).

Настоящее исследование представляет систематическое изучение влияния добавок окиси празеодима на свойства трех типов стекол. В качеств исходных были приняты свинцовое, бариевое и фосфатное стекла. В соста каждого стекла окись празеодима вводилась сверх 100% в количестве 2, 6 12%. Химический состав исходных и производных стекол приводится табл. 1.

Таблица 1

№№	Название стекла	Содержание в процентах									
		SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	P_2O_5	PbO	BaO	Na_2O	K_2O	Pr_2O_3	Σ
1	Свинцовое	56	—	—	—	34	—	—	10	—	100,0
1		56	—	—	—	34	—	—	10	2	102,0
1″		56	—	—	—	34	—	—	10	6	106,0
1		56	—	—	—	34	—	—	10	12	112,0
4	Фосфатное	—	—	5	68,2	—	26,8	—	—	—	100,0
4		—	—	5	68,2	—	26,8	—	—	2	102,0
4		—	—	5	68,2	—	26,8	—	—	6	106,6
4		—	—	5	68,2	—	26,8	—	—	12	112,0
5	Бариевое	71	2	—	—	—	11	16	—	—	100,0
5		71	2	—	—	—	11	16	—	2	102,0
5″		71	2	—	—	—	11	16	—	6	106,0
5		71	2	—	—	—	11	16	—	12	112,0

Варка свинцовых и бариевых стекол осуществлялась в лабораторной силитовой печи при 1450° с выдержкой при этой температуре в течение 2 час. Фосфатные стекла варились при 1280° с выдержкой при этой температуре в течение 1,5 часа. Варка свинцовых и бариевых стекол возможна в корундизовых тиглях, а фосфатных стекол — в неглазурованных фарфоровых тиглях. Во время варки стекол наблюдается интенсивное вспенивание.

Было замечено также, что с добавлением окиси празеодима значительно улучшается осветление и выработочные свойства стекол. Полученные стекла отливались на подогретую металлическую плиту в специальные формы. Образцы тщательно отжигались для снятия возникающих напряжений.

Добавление окиси празеодима приводит к повышению температуры начала размягчения. В интервале температур 700—900° с добавлением окиси празеодима вязкость стекол увеличивается, а начиная с 1000° вязкость значительно снижается. Склонность стекол к кристаллизации определялась для температур 700, 800, 900, 1000, 1100° (700, 800, 900° — для фосфатных стекол) с выдержкой в течение 2, 4 и 6 час. при температуре опыта. Замечено, что с добавлением окиси празеодима склонность стекол к кристаллизации снижается.

Светопропускание стекол в видимой области спектра определялась на спектрофотометре СФ-5, в инфракрасной области спектра, в интервале длин волн от 1,0 до 2,2 μ — на инфракрасном спектрометре ИКС-12. Измерения производились на образцах размером 30 × 30 × 1 мм.

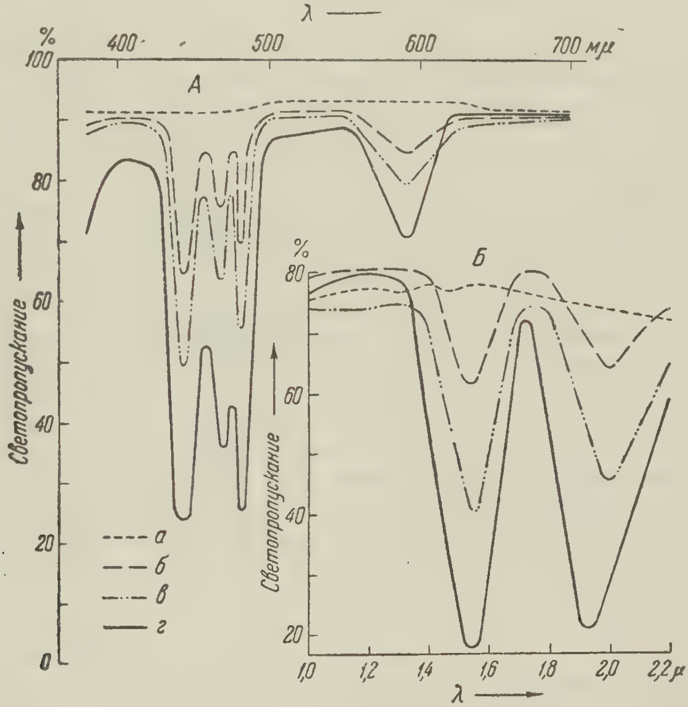


Рис. 1. Светопропускание фосфатных стекол: *А* — в видимой области спектра, *Б* — в инфракрасной области спектра: *а* — исходное стекло, *б* — стекло, содержащее 2% Pr_2O_3, *в* — 6% Pr_2O_3, *г* — 12% Pr_2O_3

Стекла, содержащие окись празеодима, окрашены в различные оттенки желтого цвета. В тонких слоях и при небольших концентрациях P_2O_3 (2%) преобладает светлый желтый цвет, при значительных концентрациях и в толстых слоях преобладает зеленый цвет. Вследствие слабой красящей силы окиси празеодима интенсивное окрашивание стекол наблюдается лишь при концентрации Pr_2O_3 12%.

В отличие от атомов таких элементов как никель, кобальт, хром и др., имеющих в неустойчивом состоянии электроны на двух орбитах, атомы редкоземельных элементов имеют в неустойчивом состоянии электроны на трех орбитах. Этим для соединений, содержащих окись празеодима, обусловлен характер поглощения в виде узких максимумов (5). Результаты измерений см. в табл. 2 и на рис. 1, 2 (для бариевых и фосфатных стекол). Как видно из этих данных, празеодимовые стекла имеют в видимой области спектра четыре максимума поглощения: 442, 468, 480 и 590 mμ и в инфракрасной области два максимума поглощения: при 1,55 и 1,95 μ. Интенсивность поглощения зависит от концентрации окиси празеодима и от состава стекла: с увеличением

Таблица 2

№№	Светопропускание в процентах 442 mμ	468 mμ	480 mμ	590 mμ	1,55 μ	1,95 μ	№№	Светопропускание в процентах 442 mμ	468 mμ	480 mμ	590 mμ	1,55 μ	1,95 μ
1	89,7	90,0	90,0	91,1	76,5	77,0	4	23,9	37,4	25,0	70,2	17,5	20,5
1	80,1	82,5	81,2	89,0	70,2	70,0	5	83,0	83,0	83,5	84,1	75,5	76,5
1″	62,1	69,5	61,5	86,0	53,5	54,0	5	78,7	82,2	80,5	89,5	69,6	72,5
4	91,2	91,2	91,5	92,5	78,2	73,5	5″	55,8	65,5	59,9	80,9	48,0	52,0
4	66,1	75,0	69,6	84,1	61,5	67,2	5	35,1	50,0	40,9	75,2	30,1	34,7
4″	51,1	63,3	55,7	79,4	40,2	49,0							

концентрации окиси празеодима интенсивность поглощения стекол повышается. Наилучшие результаты с точки зрения наибольшей интенсивности поглощения при одних и тех же концентрациях Pr_2O_3 и получение острых максимумов поглощения и пропускания наблюдаются для фосфатных стекол, которые могут быть рекомендованы для производства специальных светофильтров.

Бариевые стекла имеют, при тех же концентрациях окиси празеодима, меньшую интенсивность поглощения и более пологие максимумы поглощения и пропускания, чем фосфатные стекла.

Для свинцовых стекол характерно наименьшее поглощение при тех же концентрациях окиси празеодима, сглаживание максимума пропускания при 458 mμ и несовпадение максимумов поглощения для разных концентраций окиси празеодима.

Интересно отметить, что длины волн максимумов поглощения для стекла в видимой области спектра совпадают с длинами волн максимумов поглощения для соединения PrF_3 (²). Из этого можно сделать вывод, что структурное состояние празеодима в стекле и соединении PrF_3 одинаково. В то же время окись празеодима влияет на структуру стекла таким образом, что сдвигает характерное для стекол поглощение в инфракрасной области в сторону более коротких длин волн.

Таблица 3

№№	Плотность	Показатель преломления	Средняя дисперсия $\times10^{-5}$	Коэффициент дисперсии	Коэффициент линейного расширения	Т-ра начала размягчения, °С	№№	Плотность	Показатель преломления	Средняя дисперсия $\times10^{-5}$	Коэффициент дисперсии	Коэффициент линейного расширения	Т-ра начала размягчения, °С
1	3,127	1,561	1370	41,8	80,0	545	4″	3,002	1,548	922	59,5	96,0	610
1	3,170	1,567	1380	41,4	78,5	560	4	3,090	1,557	1000	55,5	90,0	620
1″	3,239	1,572	1410	40,6	77,1	585	5	2,504	1,509	860	59,0	96,7	550
1	3,317	1,584	1430	40,1	76,6	594	5	2,598	1,511	871	58,3	95,0	555
4	2,945	1,542	822	66,0	101,0	570	5″	2,685	1,516	900	56,5	93,5	570
4	2,955	1,545	862	63,5	97,0	590	5	2,724	1,520	965	54,1	91,5	580

Влияние добавок окиси празеодима изучалось также для таких свойств, как показатель преломления, плотность, коэффициент линейного расширения, средняя дисперсия. Результаты измерений приведены в табл. 3. С увеличением концентрации Pr_2O_3 происходит увеличение показателя преломления, средней дисперсии и плотности стекол, в то время как коэффициент линейного расширения стекол снижается. Для этих свойств на основании полученных экспериментальных данных были подсчитаны усредненные парциальные факторы по методу А. А. Аппена (⁶). Найдено, что $N_{Pr_2O_3}=1{,}80$; $\overline{D}_{Pr_2O_3} = 5500\cdot10^{-5}$; $\overline{V}_{Pr_2O_3}=55$, $\overline{\alpha}_{Pr_2O_3}= -200\cdot10^{-7}$. Исходя из этих парциальных факторов подсчитывались свойства стекол. Сравнение экспериментальных данных с расчетными указывает на хорошую сходимость результатов.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие новные выводы:

1. Добавление окиси празеодима к стеклу дает возможность получить екла с определенными оптическими постоянными, причем такие свойства, к коэффициент линейного расширения, склонность к кристаллизации и которые другие, улучшаются.

2. В стекле празеодим находится в таком же структурном состоянии, к и в соединении PrF^3.

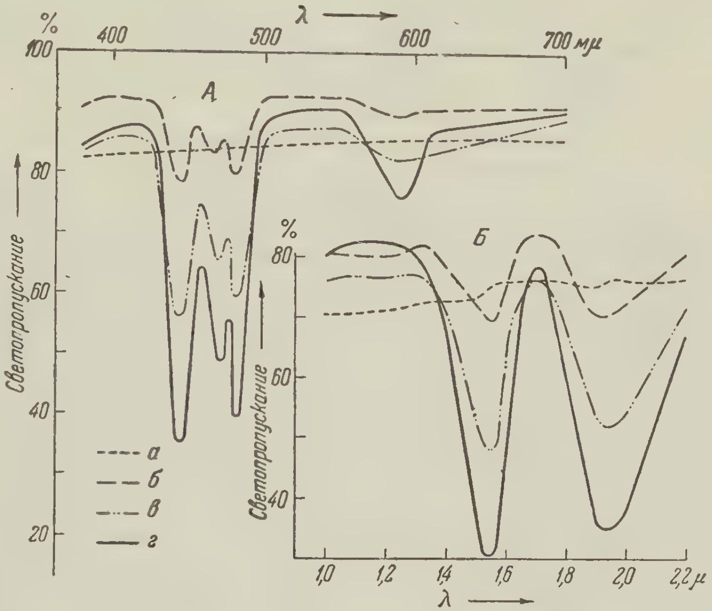


Рис. 2. Светопропускание бариевых стекол (обозначения те же, что и на рис. 1)

3. Из исследованных трех составов стекол фосфатное и бариевое могут ть рекомендованы для производства специальных светофильтров.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
26 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Иост, Г. Рассель, К. Гарнер, Редкоземельные элементы и их соединия, М., 1949. [2] W. Weyl, J. Soc. of Glass Technology, № 128 (1944). [3] R. Stair, A. Faick, J. Res. Nat. Bur. Standards, 38, № 1 (1947). [4] R. C. Vickery, Sedlacek, J. Am. Cer. Soc., 41, № 10 (1958). [5] В. В. Варгин, Производство тного стекла, 1940. [6] А. А. Аппен, Некоторые общие закономерности изменения йств силикатных стекол в зависимости от их способа, Диссертация, Л., 1953.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ГЕОЛОГИ

С. М. ТИЛЬМАН и Г. М. СОСУНОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ЧУКОТСКОЙ ГЕОСИНКЛИНАЛЬНОЙ ЗОНЫ В НИЖНЕМ ТРИАСЕ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 4 VII 1959)

Чукотская геосинклинальная зона простирается в северо-западном н правлении на протяжении более 1000 км. Она состоит из двух частей: з падной — Анюйской и восточной — Чаун-Чукотской. На юге ограничени ми зоны являются: для Анюйской части — Олойский прогиб (6), а для Чау Чукотской — вулканический пояс Охотско-Чаунской дуги (7). Восточны продолжением зоны следует считать мезозойские складчатые структур Аляски (4).

Чукотская зона вместе с Яно-Колымской входит в систему мезозо северо-востока Азии, однако первая обладает некоторыми специфически особенностями строения: высоко поднятым палеозойским основание неполным разрезом верхоянского комплекса с выпадением нижне- и сре неюрских отложений; развитием впадин, выполненных верхнеюрскими нижнемеловыми морскими и континентальными молассами, а также ву каногенными образованиями и их туфами и рядом других признаков, ка например, широким развитием гранитоидных интрузий во всей зоне и т.

В рассматриваемой зоне проявлены два этапа ее мезозойского развити собственно геосинклинальный и позднегеосинклинальный. Первый эта охватывает всю триасовую систему, включая, возможно, часть верхне отдела перми, а позднегеосинклинальный этап приходится на верхню юру — нижний мел.

В Чукотской зоне выделяется несколько антиклинальных подняти с которыми сопряжены синклинальные прогибы. Антиклинальные подн тия сложены отложениями нижнего и отчасти среднего триаса, предста ленными филлитами, сланцами и песчаниками, вмещающими спилит палеотипные андезиты и их туфы. Весь этот комплекс отложений составля аспидную геосинклинальную формацию, как ее понимают Б. М. Келле Н. Б. Вассоевич и др. Прогибы выполнены флишоидными формациями ка нийского и норийского ярусов.

Стратотип отложений нижнего триаса изучен в Кэпэрвеемском подняти Анюйской складчатой зоны. По данным Г. М. Сосунова, отложения это возраста представлены пакетами плагиоклазовых и туфогенных песчанико туффитов диабазов, алевролитов, кремнисто-хлоритовых и кремнисто-гл нистых сланцев. В верхней части разреза наблюдаются зачатки ритмично переслаивания пород. В средней части в сланцах и алевролитах собра фауна Ammonites gen. indet (aff. Ophiceras sp.), Posidinia christofori Popo Claraia sp. По определению Ю. Н. Попова и А. Ф. Ефимовой, эти формы д тируют слои индским ярусом. Мощность толщи составляет 1000—1100 Вышележащая понеургенская свита состоит из полимиктовых песчаник с известковистыми конкрециями, алевролитов и глинистых сланцев. Пир кластический материал в ней отсутствует. Свита условно отнесена к сре нему триасу, так как стратиграфически выше следуют согласно налегающи флишоидные отложения карнийского яруса, охарактеризованные фауной.

Близкий литологический состав отложений нижнего триаса изуче Е. К. Устиевым (8) и С. М. Тильманом (7) в Уямкандинском поднятии. Вблиз восточной периклинали этого поднятия, в своде последней, залегают серь розовато-серые слабо ороговикованные кварцитовидные песчаники, заючающие прослои (до 5 м) филлитов. Далее следует мощная толща (до 00 м) филлитов, кремнисто-глинистых и кремнисто-хлоритовых сланцев, торым подчинены две пачки (100—120 м) серо-зеленых песчаников с конециями известковистых пород. В нижней половине разреза среди филлив и сланцев залегает пласт спилитов мощностью 40—60 м. По простираю этот пласт прослежен более чем на 10 км.

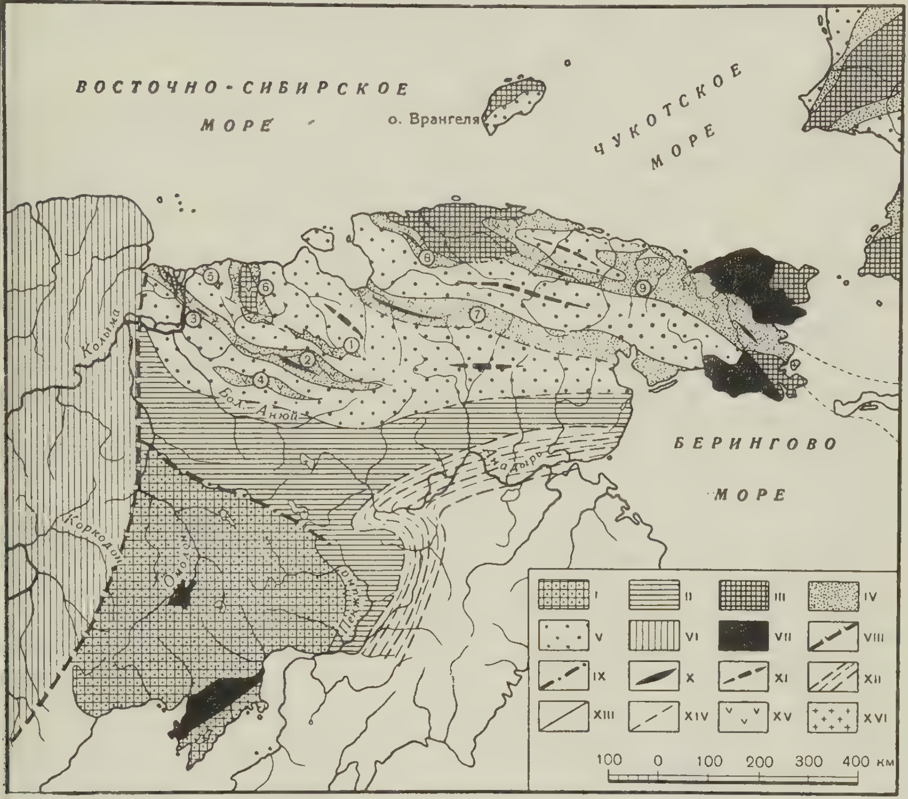


Рис. 1. Схема расположения главных структурных элементов Приколымья, Чукотки и сопредельных территорий в триасе. *I* — Омолонский и Тайгоносский массивы с платформенным чехлом палеозоя и триаса; *II* — Еропольская геоантиклиналь с разрезами рифея (?) и палеозоя, близкими к геосинклинальным; *III* — палеозойские складки нижнего структурного яруса Чукотской геосинклинали; *IV* — антиклинальные зоны и поднятия, сложенные аспидной формацией P_2 (?) — T_1: *1* — Кэпэрвеемское, *2* — Мало-Анюйское *3* — Сухарнинское; *4* — Уямкандинское, *5* — Кэйнгувеемское, *6* — Алярмаутское, *7* — Чаанайское, *8* — Куульское, *9* — Колючинская зона; *V* — прогибы, выполненные флишоидными отложениями T_3k — T_3n; *VI* — Приомолонский прогиб; *VII* — выходы докембрия; *VIII* — предполагаемый тектонический шов; *IX* — разломы; *X* — оси антиклиналей; *XI* — оси прогибов; *XII* — складки предполагаемой палеозойской геосинклинали; *XIII* — границы структурных элементов (вероятные); *XIV* — то же (предполагаемые); *XV* — базитовые интрузии, эффузивы и их туфы; *XVI* — палеозойские щелочные и кислые интрузии

Западнее, в бассейне р. Монни, Е. К. Устиев (8) в данной свите выделил описал два горизонта. Нижний горизонт состоит из тонко рассланцованых филлитовидных глинистых сланцев и очень плотных светло-коричневых есчаников, чередующихся в нижней своей части с туффитами, туфами паеотипных андезитов и зеленокаменными андезитами. Второй, верхний, оризонт представлен преимущественно глинистыми сланцами с редкими рослоями песчаников.

Породы первого горизонта слагают ядро антиклинали, а породы второ — ее крылья.

В обрамлении Алярмаутского поднятия, в кэпэрвеемской свите (5), ря исследователей отмечали присутствие туффитов, диабазов и маломощны пластов метаморфизованных андезитобазальтов.

В Сухарнинском поднятии М. В. Гусаров (1958 г.) в отложениях кэпэрвеемской свиты нижнего триаса описал пласты порфиритоидов диабазо спилитового состава, на которые в свое время обратил внимание В. А. Вакар (1).

В Мало-Анюйском и в некоторых других поднятиях, по-видимому, выведена верхняя часть разреза кэпэрвеемской свиты, где эффузивно-туфовы образования отсутствуют, однако в обломочной части серо-зеленых песчаников отмечается примесь пирокластического материала.

В перечисленных поднятиях Анюйской зоны аспидные толщи нижнег триаса вмещают силлы и дайки, реже штоки диабазов, габбро-диабазов кварцевых диабазов, а в восточной части Мало-Анюйского поднятия имеетс несколько штоков кварцевых соссюритизированных габбро и серпентинизированных гипербазитов. Все эти интрузивные и экструзивные тела размещаются только в пределах сводовых частей поднятий или же на их крылья и нигде более в иных структурных условиях не встречаются.

В Чаун-Чукотской зоне также широко распространены нижнетриасовы отложения аспидной формации. Они известны на юго-восточном побережь Чаунской губы (Чаанайское поднятие), в бассейне р. Пегтымель (Куульски антиклинорий) и на побережье Чукотского моря (в складчатом обрамлени Восточно-Чукотского массива). Как и в Анюйской складчатой зоне, отложения представлены здесь мощной толщей сланцев и филлитов, которы подчинены песчаники с известковистыми конкрециями, очень похожие н песчаники кэпэрвеемской свиты. Мощность этих отложений составляе более 1000 м. Силлы, дайки и штоки диабазов и габбро-диабазов чрезвычайно насыщают эти отложения и, группируясь в цепочку, протягиваются субширотном направлении на восток к Колючинской губе. Иногда диабаз слагают и крупные массивы, локализуясь в нижнетриасовых (?) * отложениях, перекрывающих докембрий и палеозой Восточно-Чукотского массива.

Из вышеприведенных данных следует, что в Чукотской геосинклинал проявились магматические процессы. Первая стадия магматизма приходится на эпоху нижнего триаса. Это главным образом вулканические излияния диабазового и андезитового составов, сопровождавшиеся выбросами и туфов. Интрузивные тела диабазов образовались после излияния лав; пр этом или формировались пластовые залежи в осадках нижнетриасовой геосинклинали, или заполнялись трещины как в более древних складчаты структурах палеозоя и докембрия, так и в аспидной толще нижнего триаса При усилении тектонических движений по трещинам и расколам периодически поступали порции магмы, давшие многочисленные дайки и штокообразные тела конгодиабазов, кварцевых габбро и гипербазитов.

О широте и размахе вулканических проявлений можно судить, если обратиться также к рассмотрению некоторых частных разрезов триаса Аляски.

Так, на юге Аляски верхнетриасовые отложения, охарактеризованны карнийской фауной, во многих местах подстилаются лавами и туфами зеленокаменной формации Nikolai greenstones, установленной в долинах рр. Читина и Суситна, на п-о. Кенай и на о. Кодьяк, а также на побережье зал Гамильтон (3). Возраст формации, по П. С. Смиту (4), отвечает верхней перми — нижнему триасу. В ряде случаев верхнепермский возраст нижней части зеленокаменных пород установлен почти определенно, так как он подстилаются нижнепермскими известняками.

Очень близкой к описываемой формации кажется нам свита зеленокаменных пород: туфогравелитов, рассланцованных андезитов и туфов, залегающая поверх терригенных отложений артинского яруса, обнажающихс

---

* На Восточной Чукотке выделена лоренская свита, возраст которой до сих пор неясен, но по фациально-литологическому составу она очень близка кэпэрвеемской свит Анюйской зоны.

своде Яракваамского поднятия Олойского прогиба (бассейн верхнего чения р. Большого Анюя) (6).

Тектоническое строение поднятий таково. Кэпэрвеемское под- тие длиной до 130 км при ширине 25 км представляет бой асимметричную антиклинальную структуру, осложненную крыльях многочисленными разрывами, часть из которых имеет глу- кое заложение. Эта структура в плане образует коленообразный изгиб крутым погружением шарниров в периклинальных окончаниях.

Асимметричность поднятия подчеркивается складчатостью высоких по- дков, с преобладанием наклонных, косых и опрокинутых складок с киле- дными и остроугольными замками. Осевые плоскости таких складок круто клонены на север-северо-восток. В пластах филлитов и кремнистых слан- в, зажатых между пачками песчаников или силлами диабазов, появ- ются складки пластического волочения, вплоть до мелких плоек. Анало- чные формы складчатости фиксируются и в сфере влияния крупных раз- мов.

Особенностью описываемой структуры является участие в ее складчато- и пластовых тел диабазов, подчеркивающих линейность форм. Вместе тем, в пластах диабазов нередко появляются будинажные структуры.

Сходными особенностями строения обладают и другие антиклинальные днятия. Так, Мало-Анюйское и Уямкандинское поднятия, имея значитель- большие размеры, располагаются параллельно Кэпэрвеемскому, повто- я в плане коленообразный изгиб последнего. В них меньше выражена имметричность строения, но резче проявлена дисгармоничная складча- сть. Пластовые тела диабазов в Мало-Анюйском поднятии не зафиксиро- ны, но чрезвычайно широкое развитие имеют дайки и штоки габбро и ги- рбазитов. В складчатости Уямкандинского поднятия участвуют пласты илитов и палеотипных андезитов.

С антиклинальными поднятиями пространственно ассоциируют меловые анитоидные интрузии, многочисленные дайки и более поздние золото- удные кварцевые жилы. Здесь же локализованы россыпные месторождения лота.

В позднегеосинклинальную стадию развития, антиклинальные подня- я, особенно их крылья, являлись ослабленными тектоническими зонами, уда по трещинам и расколам, частью подновлявшимся, частью возникав- им вновь, проникали магматические расплавы.

Из сказанного вытекает, что начальным этапам развития Чукотской осинклинали — стадии ее активного прогибания — отвечает формирова- ие габброидных и ультраосновных интрузий, парагенетически связанных образованием эффузивной спилито-диабазовой формации. В этом отно- ении Чукотская геосинклиналь стоит ближе к геосинклиналям классиче- кого типа. Что касается Яно-Колымской геосинклинали, то там подобных влений не наблюдается.

Таким образом, несмотря на единство геосинклинальной системы мезо- оид северо-восточной Азии, ее отдельные прогибы, как видно, существенно тличаются друг от друга интенсивностью проявления магматизма началь- ых этапов. Чукотская зона в эпоху формирования аспидной формации нижнем триасе, вероятно, располагалась в относительно более внутрен- их частях обширной геосинклииальной области Тихоокеанского пояса.

Сейчанское районное
геологоразведочное управление

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Бакар, Тр. Арктическ. научно-исслед. инст., 90 (1937). [2] Ю. М. Пу- аровский, Бюлл. МОИП, № 5, 13 (1956). [3] I. B. Reeside, P. L. Applin . al,. Bull. Geol. Sci. Am., 68, № 11 (1957). [4] P. S. Smith, U. S. Geol. Surkey Profess. aper, № 192 (1939). [5] С. М. Тильман, Д. Ф. Егоров, ДАН, 113, № 2 (1957). С. М. Тильман, ДАН, 121, № 2 (1958). [7] С. М. Тильман, Мат. по геол. и олезн. ископаемым северо-востока СССР, № 13 (1958). [8] Е. К. Устиев, Матер. геол. и полезн. ископаемым северо-востока СССР, № 8 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ГЕОЛОГИ

Э. П. ХОХЛОВ и Н. Г. ОСИПОВ

ОБ ОТКРЫТИИ ДЕВОНСКОЙ ФАУНЫ В БАССЕЙНЕ р. НИЛАНА

(ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 20 VII 1959)

В 1958 г. в бассейне р. Нилана, левого притока Амгуни, среди метаморфических образований, относимых ранее к протерозою, была обнаружен девонская фауна.

Протерозойский возраст метаморфических пород обосновывался находкой водорослей Conophyton Н. П. Саврасовым в 1941 г. в известняках п р. Нилану. Квалифицированного определения водорослей произведен не было. Несмотря на это в литературе [1, 2] прочно укрепилось мнение о протерозойском возрасте метаморфических толщ, развитых в верховьях рр. Селемджи, Буреи, Керби и Нилана.

Работами авторов в последние годы установлено, что метаморфически изменения пород этого района обязаны своим происхождением проявления дислокационного и контактового метаморфизма в зоне смятия. Палеонтологические коллекции, собранные в метаморфических породах, позволяю твердо говорить о их девонском возрасте. По р. Нилану в мраморизованны известняках, переслаивающихся с глинисто-серицитовыми, кремнисто-серицитовыми сланцами, яшмами, рассланцованными песчаниками, диабазами и спилитами, обнаружены криноидеи, табуляты и кораллы.

По определению В. Н. Дубатолова, табуляты из сем. Cocnitidae относятся условно к роду Tyrganolites sp., распространенному в среднем девон Западной Сибири, Средней Азии и Китая.

Н. Я. Спасским был определен коралл Rugosa из сем. Zindstromidae характерный для среднего палеозоя, скорее всего девона.

Выше по разрезу в конгломератах и кварцитовидных песчаниках собрана обильная фауна криноидей, табулят и брахиопод. Из криноидей и брахиопод Г. Р. Шишкиной определены Cyathocrinus mammillatus Jelt., Entrochus biarticulatus Quenst., En. dentatus Quenst., Pentagonocyclus vastu Jelt., Pentagonocyclus sp., Stropheodonta sp., Schelwienella sp., Schelwienella cf. umbraculum Schlott. Некоторые из этих видов описаны Р. С. Елтышевой из эйфельских и живетских отложений Верхнего Амура и Кузбасса.

Новые находки девонской фауны в бассейне р. Нилана изменяют представление о широком развитии протерозойских образований в этой част Дальнего Востока и позволяют говорить о ранее неизвестной област развития среднего палеозоя в междуречье Буреи и Амгуни.

Дальневосточное геологическое управление
Министерства геологии и охраны недр СССР

Поступило
22 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. А. Кириков, Е. А. Модзалевская, Сов. геология, № 3, 42 (1959).
[2] П. Н. Кропоткин, К. А. Шахварстова и др., Матер. по геол., магмат.
рудн. месторожд. Дальн. Востока и Забайкалья, 2, Изд. АН СССР, 1953.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

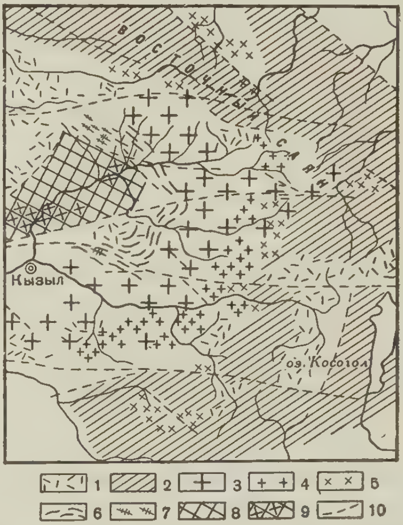
ГЕОЛОГИЯ

Ю. В. ЧУДИНОВ

ДУГООБРАЗНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ВОСТОЧНОЙ ТУВЫ И СМЕЖНЫХ ОБЛАСТЕЙ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 18 VI 1959)

В распределении разновозрастных стратиграфических и интрузивных
мплексов палеозоя и докембрия на территории Восточной Тувы усмат-
вается подчинение единому дугообразному плану, выражающееся в том,
указанные комплексы образуют открытые на северо-запад подковооб-
ные зоны, концентрически облекающие одна другую. Эта закономерность



. 1. Схема геологического строения Восточ-
Тувы и смежных областей. *1* — район раз
ия спилит-кератофировой формации нижнего
брия, *2* — районы развития протерозойских
осточном Саяне также архейских) образова-
, *3* — районы развития нижнепалеозойских
рузий в Восточно-Тувинском интрузивном
се, *4* — участки развития наиболее круп-
девонских гранитных интрузий в Восточно-
инском интрузивном поясе, *5* — участки
вития щелочных и субщелочных интрузий,
- Бий-Хемская складчатая дуга (нижнекем-
йские и синийские образования), *7* — уча-
и кембро-ордовичских пород в Бий-Хемской
адчатой дуге, *8* — северо-восточная часть
инского прогиба, *9* — интрузии в выступах
дамента Тувинского прогиба, *10* — главней-
шие современные разломы

а заметна уже на первых геологических картах Восточной Тувы и осо-
но отчетливо проступила при последующих работах, проведенных в ос-
ном экспедицией Всесоюзного аэрологического треста.

Главнейшие из упомянутых дугообразных зон изображены на рис. 1.
, прежде всего, подковообразная складчатая дуга, сложенная образова-
ми синия и нижнего кембрия, располагающаяся в бассейне Большого
исея (Бий-Хем) и в области междуречья Большого и Малого Енисея,
еверо-востоку от г. Кызыл. Изображенные на схеме простирания склад-
ости в пределах этой дуги, вместе с плавными заворотами простираний,
етливо установлены работами В. Б. Агентова, Я. Д. Шенкмана и В. А.
гонравова. Строение дуги неоднородно: внутренняя (западная) ее часть
жена породами нижнего кембрия, а внешняя — в основном синийскими
азованиями. На крыльях дуги, к северу и югу от р. Б. Енисей, появ-
тся более молодые отложения верхов кембрия — низов ордовика (аласуг-
н и таштыг-хемская свиты), которые, видимо, также участвуют в сло-
ии дуги. Характерной особенностью описываемой складчатой дуги,
рая может быть названа Бий-Хемской, является бедность ее интрузиями.
С внешней (восточной) стороны Бий-Хемская складчатая дуга окружена
ным поясом гранитоидных и габброидных интрузий, который также
ет отчетливую дугообразную форму (Восточно-Тувинский пояс). Здесь
сутствуют разновозрастные интрузии, и их расчленение связано со
ительными трудностями. Наибольшее распространение здесь имеет
кный интрузивный комплекс, представленный в основном породами

групп плагиогранитов-гранодиоритов и габбро. Такого рода компле
А. В. Кузнецовым и Г. В. Пинусом (4, 5) был выделен для хр. Восточн
Танну-Ола и назван ими Таннуольским. Это название часто применяет
для обозначения сложных интрузий на территории всей Восточной Тувы.

Интрузии плагиогранитно-габброидного комплекса прорывают поро
спилит-кератофировой формации нижнего кембрия и перекрыва
ся конгломератами аренига—среднего ордовика (систигхемская свит
Таким образом, внедрение интрузий можно отнести к перерыву
складчатости между отложением нижнекембрийских и кемброордови
ских (верхний кембрий — тремадок) образований или же этих последн
и более поздних осадков ордовика (но не к границе ордовика и силура, к
это предполагалось ранее). Наиболее вероятен, видимо, нижнеорд
вичский возраст рассматриваемого комплекса: 1) он очень сходен с п
родами Оджинской интрузии, которые прорывают вероятные аналоги та
тыгхемской толщи верхнего кембрия — нижнего ордовика и содержат
в гальке конгломератов, видимо относящихся к систигхемской свите
2) в развитии геосинклиналей более характерно внедрение крупных сложн
интрузий не сразу вслед за формированием спилит-кератофировой форм
ции, а на более поздних этапах (1, 6). Такое предположение не противореч
и определениям абсолютного возраста пород Таннуольского комплекса
Танну-Ола (3) в 443—448 млн. лет, что может соответствовать как верх
кембрия, так и низам ордовика.

В Восточно-Тувинском интрузивном поясе известны также существен
калишпатовые девонские граниты и гранитоиды; наиболее крупные их ма
сивы располагаются на внешней (восточной) стороне интрузивного поя
образуя внешнюю интрузивную дугу более молодого возраста (см. рис.

Остатки кровли среди интрузий Восточно-Тувинского пояса предста
лены преимущественно породами нижнего кембрия и синия во внутренн
части пояса и протерозоя — во внешней его части; таким образом,
здесь намечается согласная с общим дугообразным планом закономерност

С востока, северо-востока и юга Восточно-Тувинский интрузивный по
окружен широкой полосой преимущественного развития протерозойск
образований, которая также в целом представляет большую дугу. Эта ду
охватывает Восточный Саян, западное Прикосоголье в Монголии и Сан
ленское нагорье в Туве. По сравнению с Восточно-Тувинским интрузивн
поясом она обеднена интрузиями. В значительной своей части (главным
разом внутренней) она является зоной развития щелочных интрузий дев
ского или верхнепалеозойского возраста. Пояс щелочных (и субщелочны
интрузий протягивается через Восточный Саян, верховья Бий-Хема в Ту
и западное Прикосоголье в Юго-Восточную Туву, образуя, в свою очере
дугу, окаймляющую снаружи Восточно-Тувинский интрузивный пояс

В целом вся рассматриваемая территория могла бы быть охарактери
вана как область замыкания очень крупного синклинория, если бы мож
было думать, что этот синклинорий продолжается на северо-запад; одна
такого продолжения, по-видимому, нет.

Нужно заметить, что участок развития ордовичских и более молод
пород во внутренней части Бий-Хемской складчатой дуги не следует от
сить к той же структуре. Этот участок является частью ордовичского Тув
ского прогиба; если взять весь прогиб в целом (2), ясно видно, что по от
шению к описанным дугам он является несогласной, наложенной структур
Строение доаренигского фундамента во внутренней части Бий-Хемск
дуги остается во многом неясным; можно лишь отметить, что в горст
где он выходит, интрузии снова получают широкое распространение.

---

* Так называемая Оджинская интрузия представляет собой горстовый блок, сложен
преимущественно интрузивными породами, а не интрузию в собственном смысле сл
есть основания предполагать, что здесь присутствуют также более молодые гранитои

** Впервые дугообразная форма пояса щелочных интрузий была отмечена И. А. Не
вой, изучавшей щелочные интрузии Юго-Восточной Тувы.

Рассматривая историю образования описанных дуг, нужно отметить, то в нижнем кембрии дугообразный структурный план, видимо, еще не ыл проявлен. К югу от Восточного Саяна в запад-северо-западном направ- ении протягивается зона накопления пород спилит-кератофировой форма-

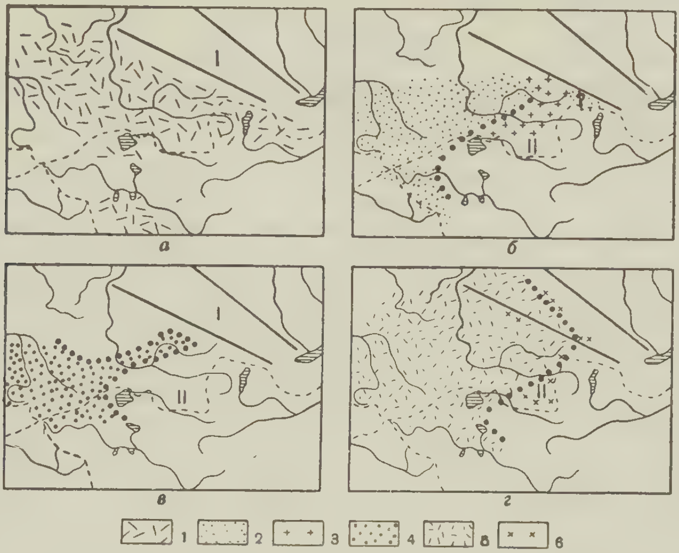


Рис. 2. *а* — области накопления пород спилит-кератофировой формации в нижнем кембрии (*1*); *б* — области накопления терригенных геосинклинальных отложений верхнего кембрия— тремадока (*2*) и нижнепалеозойские интрузии Восточно-Тувинского пояса (*3*); *в* — области осадконакопления в арениге—среднем ордовике (*4*); *г* — области излияния нижнедевонских эффузивов (*5*) и пояс девонских — верхнепалеозойских щелочных интрузий (*6*). *I* — Восточный Саян, *II* — Сангилено-Хангайский выступ

ии нижней половины кембрия. Эти породы широко развиты как к западу северо-западу, так и к востоку от Восточно-Тувинского интрузивного ояса, только к западу они чередуются с более молодыми образованиями, к востоку — с более древними. В целом же нижне-среднекембрийская еосинклинальная зона, ограниченная с севера поднятиями Восточного аяна, а с юга — Хангайской глыбой в Монголии, протягивалась от Запад- ого Забайкалья на востоке до Салаира на западе, характеризуясь, очевид- о, на всем протяжении значительными погружениями и интенсивной эф- узивной деятельностью (рис. 2, *а*).

Позднее, ко времени, когда после перерыва и складкообразовательных вижений происходило накопление терригенной геосинклинальной форма- ии верхнего кембрия — низов ордовика, очевидно, произошла значительная ерестройка общего структурного плана и перераспределение областей гео- инклинального накопления. В юго-восточной части нижнекембрийской еосинклинальной зоны — в Юго-Восточной Туве и восточнее — кембро- рдовичские осадки, очевидно, не отлагались. Ясные признаки устойчивой ереговой линии кембро-ордовичского морского бассейна наблюдались авто- ом на водоразделе Б. и М. Енисея в хр. Тумат-Тайга, где в разрезе таштыг- емской толщи многократно повторяются оолитовые известняки с остат- ами трилобитов (среди последних Н. К. Ившиным определено несколько ерхнекембрийских форм). Очевидно, к той же береговой зоне нужно отне- ти содержащие известняки отложения из остатков кровли Оджинской ин- рузии, в которых Н. И. Рафиенко была найдена фауна, определявшаяся ак ордовичская ([7]). В более северных и западных районах известняки кембро-ордовичских отложениях очень редки. Примерная граница об- асти накопления кембро-ордовичских отложений намечена на рис. 2 *б*.

Следующим этапом, видимо, явилось внедрение сложного плагиогранитно-габброидного интрузивного комплекса. Наиболее крупные массы интрузивных пород внедрились в Восточной Туве, причем наиболее ослабленны зоны, по которым происходило внедрение, были приурочены к краевым частям нижнекембрийской геосинклинали и к поперечной полосе, соединявшей обе краевые зоны; эта последняя располагалась вблизи (юго-восточнее намеченной для верхнего кембрия — низов ордовика береговой линии и возможно, совпадала с ней по простиранию. Результатом явилось образование дугообразного интрузивного пояса и сопутствующих ему складчатых структур (Бий-Хемская дуга).

Дальнейшая палеозойская история для областей, расположенных к востоку и западу от Восточно-Тувинского интрузивного пояса, была резко различной. Если к западу в дальнейшем имели место разнохарактерные движения, в том числе крупные погружения, сопровождающиеся осадконакоплением, к востоку и юго-востоку господствовали устойчивые тенденции поднятия; сам интрузивный пояс в основном относился к зоне поднятий. Вместе с более южными площадями он являлся областью размыва в ордовике, начиная с аренига, когда был наиболее резко выражен Тувинский прогиб (рис. 2,*в*). В силуре значительная часть Алтае-Саянской области испытывает общее погружение, и море из области Тувинского прогиба трансгрессирует весьма далеко на юг (в район оз. Убсу-Нур); однако районы юго-восточной Тувы и Прикосоголья остаются приподнятыми. В нижнем — среднем девоне области осадконакопления и крупных эффузивных излияний захватывают территорию Восточно-Тувинского интрузивного пояса (так же, как и части Восточного Саяна), однако не распространяются дальше на юго-восток (рис. 2,*г*). Внедрение интрузий Восточно-Тувинского пояса как бы закрепило разделение на приподнятые и опущенные области, наметившееся в верхнем кембрии — нижнем ордовике. Можно предполагать, что в глубоких частях земной коры в связи с формированием мощного интрузивного пояса произошли существенные изменения, которые и привели к резкому обособлению юго-восточной части бывшей нижнекембрийской геосинклинали.

В результате к Восточному Саяну, являвшемуся областью поднятия с начала палеозоя, причленилась более молодая зона устойчивых поднятий, которая в конце нижнего — среднем палеозое представляла область преимущественного размыва вместе с Хангайской глыбой; эта область может быть названа Сангилено-Хангайским выступом (рис. 2). Она ограничивалась глубинными разломами, причем в разное время, по-видимому, различными.

К среднему девону или позднее тектоническая обстановка в значительной части Сангилено-Хангайского выступа и в Восточном Саяне оказалась уже настолько близкой, что в обеих этих областях произошло внедрение щелочных интрузий, образовавших единый пояс. То, что этот пояс в целом повторяет форму Восточно-Тувинского интрузивного пояса, видимо, не является случайным, так как и в распределении девонских гранитных интрузий ясно выражено подчинение дугообразному плану Восточно-Тувинского пояса (рис. 1). Очевидно, здесь сказывается отмечающееся и в других областях явление пространственной связи разновозрастных интрузий.

Таким образом, дугообразные зоны образовывались в разное время и при различных условиях. Большую роль в установлении общего дугообразного плана рассмотренной области, видимо, сыграло формирование Восточно-Тувинского интрузивного пояса.

Поступило
1 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. А. Билибин, Металлогенические провинции и металлогенические эпохи, М., 1955. [2] Н. С. Зайцев, ДАН, 117, №2 (1957). [3] Т. Н. Иванова, Н. И. Полевая, Информ. сборн. ВСЕГЕИ, № 3 (1956). [4] В. А. Кузнецов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1946). [5] В. А. Кузнецов, Г. В. Пинус, ДАН, 65, № 1 (1949). [6] А. В. Пейве, В. М. Синицын, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1950). [7] Н. И. Рафиенко, ДАН, **105**, **№ 3** (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МИНЕРАЛОГИЯ

И. М. ГОЛОВАНОВ

КОРОНАДИТ ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУРГАШИНКАН (УзССР)

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 11 IX 1959)

Свинцово-марганцевый окисел — коронадит — был впервые описан в 1904 г. Линдгреном и Хиллебрандом (¹⁰) из жил Коронадо, в Клифтон-Моренси, Аризона (США). Однако в 1923 г. Фербенкс (⁶) в результате изучения полированного шлифа, приготовленного из образца Линдгрена, пришел к выводу, что образец является смесью галландита и не определенного свинцового минерала. Существование коронадита как самостоятельного минерального вида было, таким образом, поставлено под сомнение. Находка Орселем в 1932 г. (¹¹) в Боу Тазулт (Марокко) минерала, совершенно сходного по физическим и химическим свойствам с коронадитом, позволила Линдгрену позднее подтвердить действительность существования минерала такого состава (⁹).

В дальнейшем изучению кристаллической структуры и химизма коронадита были посвящены работы Фронделя и Хейнриха (⁷), Грюнера (⁸), А. Бистрем и А. М. Бистрем (⁴), базирующиеся на материале двух вышеописанных находок минерала.

Коронадит, описываемый в данной статье, является, по-видимому, третьей находкой в мире и первой — для территории СССР.

Минерал обнаружен автором в значительных количествах в зоне окисления свинцово-цинкового месторождения Кургашинкан в Алмалыкском рудном районе (УзССР). Месторождение в настоящее время эксплуатируется открытым способом. Тонкие прожилки коронадита, толщиной в 5—7 мм, заполняющие трещины в розовом марганцовистом доломите, были найдены в 3—5 м от дневной поверхности. Описываемый минерал находится в тесной парагенетической ассоциации с манганитом, замещая последний по периферии его зерен. Кроме того, коронадит обнаружен также в виде корочек, покрывающих поверхность призматических кристаллов вульфенита. Кристаллические агрегаты коронадита иногда имеют радиально-лучистый облик, обычно встречаются плотные массивные образования. Отдельные ограненные кристаллы не наблюдаются. Цвет минерала черный со стально-серым оттенком. Блеск у кристаллических разновидностей полуметаллический. Черта буровато-черная. Микротвердость, определенная на приборе ПМТ-3, для радиально-лучистого коронадита оказалась в пределах 410—30 кГ/мм², для массивного 480—515 кГ/мм², что по шкале Мооса соответствует 4,5—5.

Удельный вес, определенный микрообъемным методом, оказался равным ,10 ± 0,05 (у коронадита из Марокко 5,246). Несколько заниженный удельный вес объясняется, вероятно, примесью гидроокислов марганца. В концентрированной HCl минерал растворяется без остатка, окрашивая раствор в бурый цвет. С содой на угле перед паяльной трубкой дает королек свинца.

При изучении полированных шлифов устанавливается более высокий рельеф коронадита по отношению к замещаемому им манганиту и более высокий показатель отражения, равный приблизительно 30—35. Минерал хорошо полируется, обладает серовато-белым цветом, с трудом чертится стальной иглой, заметно анизотропен. Радиально-лучистые агрегаты кри-

Таблица 1

Химический анализ коронадита в смеси с манганитом (в процентах)

Компонент	Данные химанализа	Пересчет на 100%	Молек. колич. ×1000	Манганит		Коронадит		Пересчет коронадита на 100%	Теорет. состав к ронадит
				мол. колич.	вес. колич.	мол. колич.	вес. колич.		
PbO	15,03	15,06	67	—	—	67	15,06	30,20	27,37
MnO	24,00	24,04	341	275	19,39	66	4,65	9,33	8,69
CaO	0,80	0,80	14	14	0,80	—	—	—	
MnO_2	54,81	54,89	631	289	25,23	342	29,66	60,47	63,94
$H_2O\pm$	5,20	5,21	289	289	5,21	—	—	—	
Сумма . . .	99,84	100,00			50,63		49,37	100,00	100,00

сталлов при этом обнаруживают прямое погасание. В сплошных масса минерала заметно характерное «муаровое» угасание. Манганит образу вытянутые призматические, иногда даже игольчатые кристаллы, а такж сплошные массы. Спайность совершенная. Микротвердость равна 195—225 кГ/мм². Цвет в шлифах буров то-коричневый. Отражательная способность близка к таковой сфалерита. Отличается резким цветным эффектом анизотропии и внутренним рефлексами в ярко-красных тона особенно отчетливыми в иммерсионной среде. Угасание прямое. Диагностика манганита подтверждается также рентгенометрически.

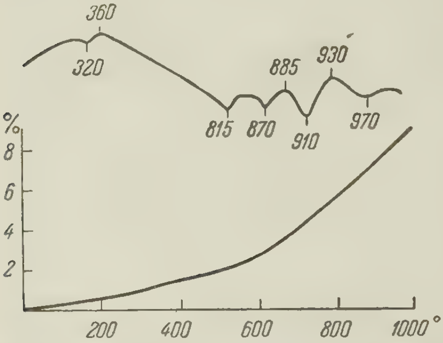


Рис. 1. Кривые нагревания коронадита из Кургашинкана и потери его веса

В табл. 1 приведен химически анализ тонкой смеси коронадита манганита (отобрать достаточное дл анализа количество чистого коронадита не удалось). Анализ выполнен Е. Ф. Касьяновой. Изучение полированны шлифов установило, что в анализируемой пробе других минералов, кром коронадита и манганита, нет, поэтому пересчет химического анализа сделан на эти два минерала. Вся вода 5,20% (молекулярное количество 289) эквимолекулярные ей количества MnO и MnO_2 увязаны в манганит — MnO $\cdot MnO_2 \cdot H_2O$, который составляет 50,63% от веса пробы. Оставшиес количества MnO, MnO_2 и PbO при пересчете на 100%, удовлетворительн отвечают теоретическому составу коронадита.

Спектральный анализ (лаборатория треста Узгеолразведка, аналитик — З. М. Лопотт) показал кроме основных линий свинца и марганца около 1% Zn, Na и Ca, примерно десятые доли процента Al, Mg, Fe, Co и Ba, окол сотых долей процента V и Sr, около тысячных долей процента Mo, Cu и Be Многие из этих элементов присутствуют в виде механических примесей собственных минералов, а также частично сорбированы.

Достаточно чистый коронадит, свободный от примеси манганита, удалос в небольшом количестве отобрать для рентгенометрического анализа (табл. 2) который показал его идентичность эталонному коронадиту из Марокко (7)

На кривой нагревания кургашинканского коронадита (рис. 1) зафиксированы следующие эффекты: слабый эндотермический эффект с максимумом при 315°, соответствующий диссоциации примеси манганита, и следующий за ним экзотермический эффект, который объясняется, возможно перекристаллизацией получившегося продукта.

Далее следует целая серия эндотермических эффектов с температурным максимумами при 815; 870; 910 и 970°, соответствующих, видимо, разложе

Таблица 2

зультаты рентгенографического анализа коронадита. Условия съемки: Fe-антикатод, $D_{\text{кам}} = 66$ мм, экспозиция 30 час., $V = 40$ кв, $I = 10$ ма

№№ п.п.	Коронадит из Кургашинкана		Коронадит из Марокко (7)		№№ п.п.	Коронадит из Кургашинкана		Коронадит из Марокко (7)	
	I	d, Å	I	d, Å		I	d, Å	I	d, Å
1	3	3,424	6	3,466	13	—	—	1	1,591
2	10	3,101	10	3,104	14	7	1,536	5	1,542
3	5	2,398	4	2,400	15	1	1,432	1	1,432
4	4	2,217	4	2,205	16	2	1,399	1	1,400
5	4	2,148	2	2,155	17	—	—	2	1,374
6	—	—	1	2,001	18	3	1,365	2	1,356
7	1	1,951	1	1,960	19	—	—	1	1,298
8	—	—	1	1,919	20	2	1,246	1	1,237
9	4	1,827	2	1,836	21	2	1,223	1	1,218
10	—	—	1	1,742	22	—	—	1	1,148
11	—	—	1	1,691	23	—	—	1	1,116
12	2	1,653	2	1,642					

ю коронадита, образованию промежуточных продуктов и, наконец, пе-
ходу в гаусманит. Рентгенограмма продукта обжига коронадита до 1000°
казала отчетливые линии гаусманита и предположительно массикота.
очная расшифровка всех перечисленных эффектов требует специального
следования. Кривая изменения веса при нагревании коронадита (рис. 1)
казывает при температуре 1000° потерю 9 вес.%, что согласуется с лите-
турными данными (5). В коронадите теоретического состава содержание
nO_2 составляет 63,94%. Если рассчитать в нем потерю кислорода при пе-
ходе MnO_2 в Mn_3O_4 (гаусманит), то она составляет 7,8%. Таким образом,
лученный результат, т. е. 9% (с вхождением сорбированной $H_2O \approx 1$%),
теоретически рассчитанный, т. е. 7,8%, оказываются довольно близкими.

В поверхностных условиях коронадит окисляется и покрывается кор-
й рыхлого пиролюзита, который, по А. Г. Бетехтину (1,2), является конеч-
ым продуктом поверхностного изменения марганцевых минералов. Высво-
ждающийся свинец в условиях карбонатной среды переотлагается в це-
ссит, а в силикатной обстановке — в платтнерит. Процесс образования ми-
рала можно себе представить следующим образом. При длительном воз-
йствии циркулирующих бикарбонатных растворов свинца на метаколло-
ный манганит происходит хемосорбция этого элемента периферическими
стями зерен манганита. Дальнейшая раскристаллизация образовавшего-
метаколлоида ведет к образованию коронадитовых каемок вокруг ман-
нита, что и наблюдается в полированных шлифах. А. Водслеем (12) было
сказано предположение об образовании коронадита и других ему подоб-
ых минералов через пирохроит $Mn(OH)_2$ и его продукты окисления при
здействии минерализующих растворов, содержащих свинец.

В заключение следует подчеркнуть, что присутствие коронадита в зоне
исления может служить надежным индикатором первичных свинцовых
д на глубине.

Институт геологии
Академии наук УзССР

Поступило
10 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Бетехтин, Сов. геол., **1**, 93 (1944). [2] А. Г. Бетехтин, Промыш-
нные марганцевые руды СССР, Изд. АН СССР, 1946. [3] Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна
р., Система минералогии, **1**, полутом 2, ИЛ, 1951, стр. 319. [4] A. Byström, A. M. By-
röm, Acta Cryst., **3**, 146 (1950). [5] S. Caillere, F. Kraut, C. R., **239**, № 3,
(1954). [6] E. E. Fairbanks, Am. Mineral., **8**, 209 (1923). [7] C. Frondel,
W. Heinrich, Am. Mineral., **27**, 48 (1942). [8] John W. Gruner, Am. Mi-
ral., **28**, 497 (1943). [9] W. Lindgren, Am. Mineral., **18**, 548 (1933). [10] W. Lind-
en, W. F. Hillebrand, Am. J. Sci., **18**, 448 (1904). [11] J. Orcel, C. R., **194**,
56 (1932). [12] A. Wadsley, Am. Mineral., **35**, 485 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МИНЕРАЛОГИЯ

Л. И. ГОРБУНОВА

ГЛАУКОНИТ НИЖНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДАГЕСТАНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 VIII 1959)

Изложенные в данной статье сведения о глауконите накоплены нам при литологических и минералогических исследованиях нижнемеловых разрезов Северо-Восточного Кавказа и Предкавказья в 1950—1954 и 1958—1959 гг. ([1-3]).

Несмотря на широкое распространение и значительные концентрации местами представляющие практический интерес, глауконит в этих отложениях до сих пор оставался совершенно не изученным. В своей работе м постарались выяснить: 1) как размещен глауконит по разрезу и площад в пределах Северо-Восточного Кавказа и 2) определить его свойства. Изучить детально нам удалось пока лишь два аптских образца глауконита и соседних разрезов Дагестана. Поэтому в своем сообщении мы ограничиваемся лишь территорией Дагестана.

Распределение глауконита по разрезу весьма неравномерно. Наибольши колебания в его содержании связаны с различными типами пород и в меньшей степени с расположением разрезов по профилю палеобассейна. Так алевролиты и мелкозернистые алевритовые песчаники в большинстве случаев характеризуются весьма заметным количеством в них глауконита, достигающим 10—40%. Глины, известняки и мергели содержат глаукони лишь в долях процента, а местами совсем лишены его. В чистых известняках без терригенного материала глауконит обычно отсутствует.

По стратиграфическим подразделениям разрезов глауконит распределе следующим образом.

В валанжине, сложенном доломитово-известняковой толщей глауконита практически нет, так как здесь он встречается крайне редк в виде единичных зерен в самой верхней части яруса.

В готериве и барреме, состоящих из терригенных глинистых и песчано-алевритовых пород и оолитово-детритовых известняков, глауконит присутствует в малом количестве (меньше 1%), за исключение отдельных прослоев в редких разрезах, где он достигает 5% и в одном разрезе по р. Чанты-Аргун 45—50% (в готериве).

В апте и альбе, представленных глинами, алевролитами и реж песчаниками, глауконит содержится в значительных количествах до 10—40%. Наиболее богаты глауконитом алевролиты (15—120 м) с фосфоритовы конгломератом (0,20 м) в кровле или же с рассеянными фосфоритовым стяжениями в самой их толще. В фосфоритовых конгломератах содержани глауконита в подавляющем большинстве случаев меньше по сравнению подстилающими их алевролитами — оно колеблется преимущественно с 5 до 10% (редко превышает 10%). Глины (до 80 м), залегающие на фосфоритовом конгломерате, содержат глауконита не более 1%. Указанный характе распределения глауконита в аптских и альбских отложениях Дагестан позволяет утверждать, что максимальное глауконитообразование происходило главным образом в регрессивную стадию осадконакопления, пр котором накапливались толщи алевролитов и песчаников. В трансгрессивную фазу развития морского бассейна, когда формировались в начальном ее этапе фосфоритовый конгломерат, а в последующие стадии развития глины, глауконитообразование затухало. Таким образом, благодаря тому, что условия осадконакопления и диагенеза в течение нижнемелового времени резко менялись, образование глауконита происходило лишь в отдельные благоприятные моменты, связанные с регрессивными этапами развития аптского и альбского морей.

Исключительно мелководная среда с высоким окислительно-восстановительным потенциалом седиментации и раннего диагенеза в первой половине нижнего мела (неоком) являлась неблагоприятной для развития глауконита. Так, в валанжинское время накапливались химические доломитовые и органогенно-обломочные известковые осадки, в основном почти совершенно лишенные обломочного терригенного материала. В готеривское и барремское время образовались толщи органогенно-обломочных оолитовых известняков, состоящих в главной своей массе из остатков разнообразных представителей иглокожих и донных моллюсков. Известково-терригенные породы здесь также в изобилии содержат остатки этой фауны, свидетельствующие о резкоокислительных условиях.

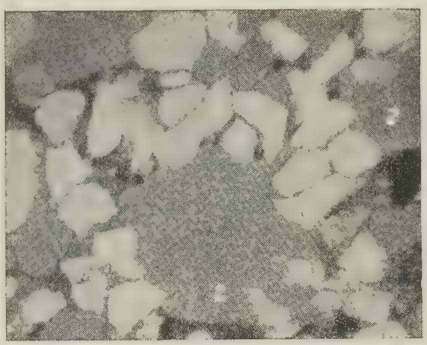


Рис. 1. Алевролит с глауконитом (г). Образец № 671. Апт. Ник. ∥, 90 ×

По площади, в зависимости от содержания глауконита в аптских и альбских алевролитах, можно выделить две зоны, постепенно переходящие одна в другую. Первая, с относительно повышенным количеством глауконита в алевролитах, достигающим 20—40%, охватывает со всех сторон вторую зону — с пониженным его содержанием, не более 10%, расположенную в центральной части Дагестана (в районе сс. Гергебиль, Араканы). Значительно большее распространение имеет первая зона. Палеогеографически центральная зона соответствует относительно более глубоководной и более отдаленной от береговой линии части моря. Подавляющее большинство разрезов содержит до 3—4 толщ обогащенных глауконитом алевролитов, которые могут быть выделены в фосфоритово-глауконитовую геохимическую фацию (^{3}). Эти алевролиты чередуются с черными гидрослюдистыми и монтмориллонитово-гидрослюдистыми глинами, формирование которых происходило в восстановительных условиях, исключавших возможность образования заметных количеств глауконита.

Глауконитовая геохимическая фация Северо-Восточного Кавказа, по сравнению с типичными аналогами этой фации платформы, значительно беднее глауконитом. Здесь несомненно сказывается геосинклинальная формация Кавказа, вблизи которой, согласно Н. С. Шатскому (^{6}) глауконитовая формация затухает. Однако следует отметить, что, несмотря на интенсивно происходившее накопление в нижнем меле терригенного обломочного материала в условиях Кавказской геосинклинали, аутигенное минералообразование в стадии раннего диагенеза здесь играло весьма большую роль.

В глинистых алевролитах апта и альба глауконит присутствует в виде цемента и зерен неопределенной формы (рис. 1). Нередко он образует прожилки и оболочки по обломочным зернам кремня, кварца и полевого шпата, в глинах он присутствует в виде отдельных зерен. В шлифе глауконит имеет главным образом травяно-зеленый и синевато-зеленый цвет, реже встречаются бледно-зеленые, серовато-зеленые и зеленовато-желтые его разновидности. Слабоокрашенные разновидности более распространены в глинах.

Показатели преломления (N_p) густо-зеленого глауконита колеблются преимущественно в интервале от 1,603 до 1,612, для относительно более слабо окрашенных частиц они близки к 1,582—1,585. Размер зерен глауконита меняется от 0,02 до 0,30 мм, большей частью близок к 0,10 мм. В песчаниках и алевролитах величина зерен больше, чем в глинах. По сравнению с обломочными зернами глауконит в два-три раза крупнее, но часть зерен глауконита бывает равной и меньшей величины, однако те и другие зерна глауконита аутигенные раннедиагенетические (^{5}). Структура глауконита тонкоагрегатная, часто встречаются слюдоподобные зерна, обладающие спайностью, более высоким двупреломлением и плеохроизмом от темно-зеленого по N_g до бледно-зеленовато-желтого по N_p. Тонкоагрегатный и пластинчатоспайный глаукониты связаны между собой постепенными переходами, отражающими различную ступень их раскристаллизации. Для определения свойств глауконита с помощью анализов мы выделили его в чистом виде из образцов глинистоалевритовой рыхлой породы, залегающей в основании апта (район сс. Акуша и Цудахар).

Таблица 1

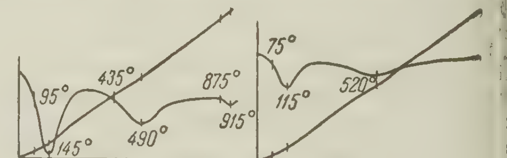
Химический состав аптского глауконита Дагестана в процентах

Компонент	Обр. № 14, Акуша	Обр. №671, Цудахар
SiO_2 силик.	47,49	48,78
SiO_2 своб.	3,06	1,94
TiO_2	0,08	0,21
Al_2O_3	11,08	11,21
Fe_2O_3	17,58	16,27
FeO	2,91	3,22
MnO	—	0,03
CaO	1,66	2,70
MgO	3,77	3,80
K_2O	6,32	6,67
Na_2O	0,41	0,47
П.п.п.	5,82	5,20
Сумма	100,18	100,50
H_2O	3,88	3,86
Молекулярные коррелятивы:		
$SiO_2:R_2O_3$	3,61	3,84
$(K,Na)_2O:R_2O_3$	0,34	0,29
$(Mg, Fe)O:R_2O_3$	0,61	0,65

Анализы выполнены М. Г. Шаповаловой.

Удельный вес главной массы глауконитовых зерен колеблется в пределах 2,75—2,85 (жидкость Туле).

Из табл. 1 видно, что оба изученных образца имеют одинаковый химический состав. По содержанию Fe_2O_3 (16—17%), преобладающей над Al_2O_3 (11%), глауконит должен быть отнесен к железистому типу. Емкость поглощения этих глауконитов (фракция 0,25—0,10 мм) равна 22 м-экв (по Ва). Отметим для сравнения, что промышленные глаукониты Подмосковья (с. Лопатино) имеют почти такую же емкость поглощения, равную 25 м-экв (та же фракция и метод определения). Указанный подмосковный глауконит сходен с изученными образцами дагестанского глауконита также и по всем другим основным свойствам: цвету, удельному весу и химическому составу (Fe_2O_3 19—20%, Al_2O_3 11%, K_2O 6—7%).



а б

Рис. 2. Термограммы и кривые обезвоживания глауконитов: *а* — образец № 671, *б* — образец № 14

Кривые нагревания и обезвоживания глауконита (рис. 2) согласуются между собой и сходны в общих чертах для обоих образцов, а также с большинством термических кривых глауконита, имеющихся в литературе.

Кривые обезвоживания показывают, что потеря гигроскопической воды заканчивается до 100°. Выделение гидроксильной воды происходит постепенно в интервале от 400 до 600°. Общее количество воды в образце № 671 составляет около 9%, а в образце № 14 близко к 6%. Снижение содержания цы в последнем из указанных образцов произошло за счет обоих ее видов, о видно по кривой обезвоживания.

Рентгеновские анализы глауконита приведены в табл. 2. Глаукониты ученных образцов дали мономинеральные дебаеграммы, сходные с приведенными в литературе дебаеграммами глауконитов разных месторождений.

Таблица 2

баеграммы нижнемеловых глауконитов Дагестана $p=0,5$ мм; Ni-фильтр; $2R=114$ мм; Cu-излучение

№№ инии	Образец № 14		Образец № 671	
	d, Å	I	d, Å	I
1	10,5	оч. сильн.	10,3	средн.
2	8,49	оч.-оч. слаб.	—	—
3	5,02	оч.-оч. слаб. разм.	4,96	следы
4	4,54	сильн.	4,53	оч. сильн.
5	4,00	следы	—	оч. слаб.
6	3,66	оч. слаб. разм.	3,67	оч. слаб.
7	3,34	оч. сильн. тонк.	3,33	сильн.
8	3,06	следы	3,09	оч.-оч. слаб.
9	2,598	оч.-оч. сильн.	2,586	оч.-оч. сильн.
10	2,405	ср.-сильн. тонк.	2,405	ср. сильн.
11	2,274	слаб.	2,259	следы
12	2,132	оч. слаб.	2,136	следы
13	1,983	средн.	1,983	оч.-оч. слаб.
14	1,826	оч. слаб. разм.	—	—
15	1,714	оч. слаб.	1,708	оч.-оч. слаб.
16	1,656	средн.	1,674	оч. слаб.
17	1,539	оч. слаб. тонк.	1,539	оч.-оч. слаб.
18	1,516	оч.-оч. сильн.	1,513	оч. сильн.
19	1,367	оч.-оч. слаб.	—	—
20	1,309	средн.	1,306	ср. сильн.
21	1,256	оч. слаб.	1,258	слаб.

Анализы произведены Ю. М. Королевым.

Изложенные выше краткие сведения о глауконите далеко не полны. ебуются дальнейшие исследования с целью уточнения распределения ауконита в отложениях нижнего мела Кавказа по площади, а также изуние его свойств в различных фациальных типах пород.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
6 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. И. Горбунова, Х. М. Саидова, ДАН, 94, № 6 (1954). [2] Л. И. Горнова, Тр. Всесоюзн. нефт. научн.-иссл. геол. инст., в. 6, 1955. [3] Л. И. Горбуа, Бюлл. МОИП, отд. геол., 33 (5) (1958). [4] Л. В. Пустовалов, Пробл. Сов. л., № 1 (1933). [5] Н. М. Страхов, Образование осадков в современных водоемах, д. АН СССР, 1954. [6] Н. С. Шатский, Докл. совещ. по осадочным породам СССР, в. 2, 1955.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ПЕТРОГРАФИ

Г. А. КАЗЕНКИНА

О МИНЕРАЛЬНОМ СОСТАВЕ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ ЗАЛИВА ПРОВАЛ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 VIII 1959)

При проведении в 1958 г. работ по исследованию неотектоники и осадк образования в оз. Байкал первоначальным объектом явился зал. Прова Это объясняется не только своеобразием природных условий залива —мелк водного бассейна с хорошей аэрацией придонных слоев, — образовавшег ся 97 лет назад в результате катастрофического землетрясения в Приба калье, но и тем, что залив Провал — один из немногих бассейнов, где заме ные изменения границ и глубины происходят и сейчас. Кроме тог Провал обладает рядом особенностей, которые позволяют с большой вероя ностью решать вопросы скорости накопления и мощности современных оса ков, а также истории формирования бассейна. Эти особенности заключаю ся в следующем: во-первых, время существования бассейна определен предельной точностью, чего нельзя сказать о других бассейнах; во-вторы основным поставщиком обломочного материала служит р. Селенга, пода щая материал с постоянной области сноса; в-третьих, почвы и торфяни затопленного равнинного берега являются надежным маркирующим гор зонтом, отбивающим нижнюю границу накопившихся современных осадк за указанный период; наконец, в-четвертых, залив Провал является поч замкнутым бассейном, и поэтому весь взвешенный материал оседает месте, что важно для определения скорости накопления осадков.

Работы, проводившиеся до сих пор в заливе Провал, касались в осно ном геоморфологических и геологических исследований. Последн были связаны с поисками нефти и газа. Вопросы минералогии и литологи донных отложений оставались не освещенными.

Материалом для минералогических и литологических исследований п служили пробы грунта, полученные во время зимнего и летнего период 1958 г. Зимой было пробурено со льда 18 скважин ручного бурения и с брано 18 проб грунта, представленных колонками длиной от 0,5 до 5,7 В летний период с катера трубкой было получено дополнительно 34 проб грунта мощностью от 0,05 до 0,7 м. С целью выяснения вещественного с става современных осадков были произведены минералогические анализ образцов как поверхностного слоя, так и в глубь по разрезу, вплоть до о разцов подпочвенных песков затопленного равнинного берега. Было от брано около 130 образцов, подвергнутых механическому анализу по метод АзНИИ с предварительным удалением карбонатов и последующим минера логическим анализом алевритовой фракции под микроскопом. Фракци 0,01—0,001 мм изучалась с помощью окрашивания органическими крас телями и с применением термического, спектрального и химического анал зов. Во всех пробах преобладающее значение принадлежит гидрослюдам В отдельных образцах в небольших количествах присутствует монтмори лонит.

В заливе Провал распространены различные типы осадков, выделенны нами по принципам, изложенным в работах Н. М. Страхова (²) и В. П. Б рина (1). Характерной особенностью осадков является широкое развитие них мелко- и тонкозернистых фракций. Бо́льшая часть дна залива по- ыта мелкоалевритовым и глинистым илом. Крупноалевритовые илы встре- ются в нижних частях разреза; в поверхностном слое они отсутствуют. очти все осадки в том или ином количестве содержат карбонат кальция т 2,19 до 13%), представленный пелитоморфными и биогенными формами аковины организмов и их обломки), и аутигенный кремнезем, состоящий опалового вещества панцирей диатомовых водорослей и спикул пресно- дных губок (от 1,3 до 10%).

При изучении минерального состава осадков приходится учитывать ак компоненты обломочного происхождения, распределение которых одчинено в основном гидродинамическому фактору, так и минералы ауги- енного происхождения, накапливающиеся за счет биогенных и химических роцессов, идущих в заливе Провал.

Содержание легкой фракции в алевритовой части осадка колеблется от до 100%. В ее состав входят кварц, полевые шпаты, вулканическое стекло, инистые агрегаты, обломки пород, остатки организмов (аутигенный опал), ногда мусковит и буровато-желтая слюда. Большая часть дна залива по- рыта осадками с содержанием кварца от 40 до 65%, полевых шпатов от до 45%, остатков организмов от 3 до 9%, слюды от 2 до 10%, агрегатов инистых и измененных минералов от 0,5 до 10%.

Содержание тяжелой фракции колеблется в пределах от 1,55 до 8%. собенно повышенные концентрации тяжелых минералов встречены в осад- ах района дельты р. Селенги. Здесь во всех образцах как поверхностного лоя, так и по вертикальному разрезу содержание тяжелой фракции превос- одит 5%. Из аллотигенных минералов в тяжелой фракции обнаружены оговая обманка, тремолит, актинолит, эпидот, цоизит, биотит, мусковит, лорит, магнетит, ильменит, галенит, диопсид, гиперстен, циркон, турмалин, ранат, титанит, дистен, силлиманит, андалузит, ставролит, апатит, рутил, натаз, корунд, шпинель, глаукофан, кальцит. К аутигенным тяжелым инералам относятся сидерит и пирит. Сидерит встречается в виде мельчай- ших зерен диаметром от тысячных долей миллиметра до 0,03 мм, призмати- еской и округло-ромбоэдрической формы, а также в виде микросферолитов, ферических микроконкреций, размером до 0,9 мм в диаметре, прорастаю- щих глинистую массу. Наибольшее количество рассеянного сидерита со- редоточено в глинистых илах, причем по большинству колонок вглубь его одержание увеличивается. Количество сидерита в тяжелой фракции осад- ов колеблется от единичных зерен до 18%. Пирит наблюдается в виде не- равильных или округлых зерен, мельчайших сферолитов, размером от ,01 до 0,09 мм, беспорядочно рассеянных в илах. Иногда встречаются не- ольшие линзочки размером от 0,08 до 0,2 мм. Содержание пирита в тяже- ой фракции осадков колеблется от 0 до 5%. Наибольшее количество пирита осредоточено в осадках, обогащенных органическим веществом.

Среднее содержание основных минералов в процентах по типам донных садков приводится в табл. 1.

На распределение отдельных минералов в осадках залива Провал влияет режде всего гидродинамический фактор. В прибрежных частях залива на- людается увеличение концентрации тяжелых минералов с высоким удель- ным весом, особенно рудных, циркона, граната, титанита. Минералы же тносительно более легкие (роговая обманка, пироксены, слюды и др.) одхватываются струями течения и уносятся дальше от берега. По всей ероятности, здесь имеет место дифференциация материала по удельному есу.

Обобщая результаты минералогических анализов и сопоставляя их с собенностями физической географии залива Провал, можно выделить одну ложную терригенно-минералогическую провинцию. Легкая фракция этой ровинции характеризуется преобладанием калиевого полевого шпата кварца. Основными компонентами тяжелой фракции являются роговая

Таблица 1

Минерал	Крупноалевритовый ил	Мелкоалевритовый ил	Глинистый ил	Минерал	Крупноалевритовый ил	Мелкоалевритовый ил	Глин стый ил
Легкая фракция				Тяжелая фракция			
Кварц	40,6	70,2	61,1	Биотит Мусковит	2,8	4,2	10,5
Калиевый полевой шпат	30,6	18,5	12,3	Магнетит Ильменит	3,1	6,1	4,2
Плагиоклазы	5,8	2,1	3,5	Пироксены	0,8	1,5	1,6
Обломки пород	6,8	4,1	1,2	Дистен	0,1	<1,0	—
Тяжелая фракция				Силлиманит	—	<0,2	ед. з.
Роговая обманка	48,5	51,3	32,6	Ставролит	ед. з.	<0,1	ед. з.
Тремолит Актинолит	0,2	0,6	<0,1	Титанит	ед. з.	2,1	0,5
Эпидот Циозит	35,6	28,2	40,1	Рутил	ед. з.	—	ед. з.
				Сидерит	0,3	2,9	5,3
				Пирит	<0,1	0,9	2,6

обманка, минералы группы эпидота, рудные (магнетит, ильменит) с при сутствием минералов метаморфического комплекса. В составе этой провин ции намечаются некоторые местные различия (подпровинции), находящие ся в прямой зависимости от гидродинамического фактора. Их насчитывается три. Все они изображены на схематической карте (рис. 1).

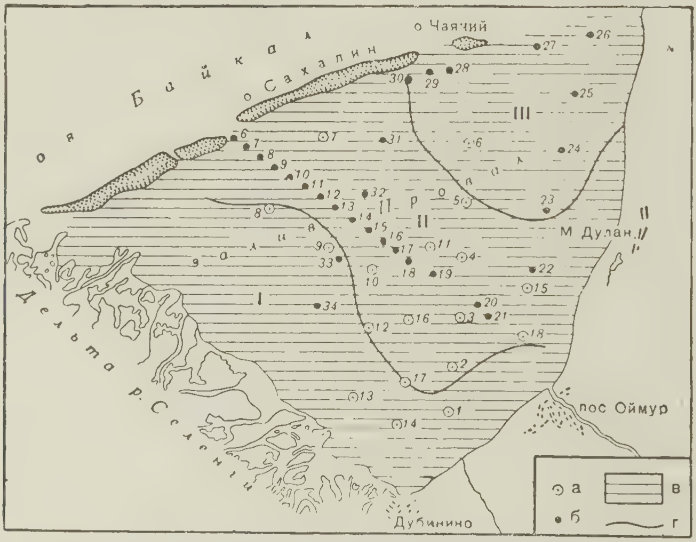


Рис. 1. Схематическая карта терригенно-минералогических провинций и подпровинций поверхностного слоя донных отложений залива Провал. *а* — скважины ручного бурения, в которых взяты пробы (с номерами); *б* — места взятия проб трубкой (с номерами); *в* — сложная терригенно-минералогическая провинция; *г* — линия границ подпровинций; *I —III* — подпровинции

Первая подпровинция занимает район дельты р. Селенги. Легкая фракция осадков отличается повышенным содержанием калиевых полевых шпатов (до 50%) и плагиоклазов (до 10%). Для тяжелой фракции характерна ассоциация роговой обманки (до 40%), рудных (до 30%), минералов группы эпидота (до 20%).

Вторая подпровинция, занимающая среднюю часть залива, характери-
уется повышенным содержанием в легкой фракции кварца (до 60%) и ка-
иевых полевых шпатов (до 30%). Тяжелая фракция характеризуется ас-
оциацией роговой обманки (до 50%), минералов группы эпидота (до 35%)
присутствием пироксенов (до 10%).

Третья подпровинция, занимающая небольшой участок северо-вос-
очной части залива, приурочена к участкам максимального содержания
люд (биотит, мусковит, буровато-желтая слюда). В составе легкой фракции
реобладает кварц (до 70—80%), тяжелая фракция представлена роговой
бманкой (до 60%), минералами группы эпидота (до 20%) с присутствием
начительного количества слюд (до 20%).

Единство состава минералогического комплекса, высокий концентрат
яжелых минералов, несомненно, связан с единым источником питания —
. Селенгой. Современные осадки залива Провал содержат комплекс минера-
ов, характерных для метаморфических и магматических пород, слагаю-
их основные районы течения р. Селенги в Западном Забайкалье. Кроме
ого, в осадок поступают дополнительно в небольших количествах минераль-
ые компоненты за счет береговой абразии.

Восточно-Сибирский геологический институт
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
23 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. П. Батурин, Петрографический анализ геологического прошлого по терри-
енным компонентам, Изд. АН СССР, 1947. [2] Н. М. Страхов, И. Г. Бродская
др., Образование осадков в современных водоемах. Изд. АН СССР, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ПЕТРОГРАФИ

В. Т. МАЛЫШЕК

МАГНИТНЫЕ ШАРИКИ В НИЖНЕТРЕТИЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ЮЖНОГО СКЛОНА СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КАВКАЗА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 23 IX 1959)

Магнитные шарики, как известно, обнаруживаются преимуществен в современных осадках океанов.

В немногочисленных изданных работах (1–4) магнитные шарики ра сматриваются как космические тела, поступавшие на Землю в виде метеори ных дождей.

Наши находки связаны с ископаемыми осадками нижнетретичного вр мени, на южном склоне Северо-Западного Кавказа в разрезе бухты Ина Образцы собраны из обнажени сотрудниками лаборатории стр тиграфии и литологии наше института.

Магнитные шарики были о наружены нами при петрогр фических исследованиях алевр литов и алевропелитов свит цице и свиты горячего ключ во фракциях > 0,1 и > 0,25 мм под бинокулярным микроско пом.

Алевролиты в основном сост ят из зерен угловатого кварц глауконита, щелочных полевы шпатов и обломков осадочны пород. Цементом служит глин сто-известковое вещество. Во фракциях > 0,1 и > 0,25 мм магнитные ш рики встречаются отдельными экземплярами в виде идеальных шаров, форме капель, иногда с надломленными концами, похожими на кувши чик (рис. 1 *а*, *b*). Обладая полярностью, группа шариков различных ра меров (0,05—0,3 мм) образует иногда четковидное построение.

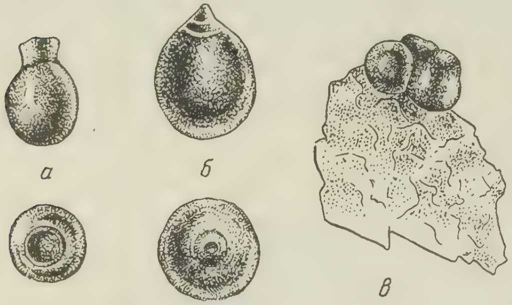


Рис. 1. Магнитные шарики. *а* — кувшиноподобные полые тельца (вид сбоку и сверху); *б* — каплевидные тельца (вид сбоку и сверху); *в* — корковидные образования сульфидов железа, меди. 80 ×

В отраженном свете шарики черного цвета с легким синеватым отливо с идеально гладкой, блестящей поверхностью.

Иногда встречаются шаровидные экземпляры с тонкошероховато тускло-серого цвета поверхностью или с красноватым оттенком. Последн магнитными свойствами не обладают.

Десятые доли грамма крупнозернистых фракций содержат по нескол ку магнитных шариков с максимальным размером до 0,5 мм.

Преимущественный размер шариков, обнаруженных в 5 образцах (несколько метров мощности пластов в обнажении), колеблется от 0,1 0,25 мм. Большинство магнитных шариков при раздавливании на предметно стекле (в иммерсионной среде) обнаруживают полое строение, по скорлуп ватым обломкам об этом же свидетельствует рис. 1 *а*, *б*.

В ассоциации с шариками находятся корковидные образования с метал- еским блеском, напоминающие блеск сульфидов железа и сплавов меди расным характерным цветом (рис. 1 *в*).

Отобранные с помощью рисовальной кисти зерна с красноватым метал- еским блеском были исследованы спектрографически К. И. Чекменевой. Навеска в 0,007 г (качественный анализ), сожженная в вольтовой дуге, азала на спектрограмме наличие высокого содержания железа и меди; еньших количествах установлены кремний, алюминий, кальций, магний; аружены следы бериллия.

Радиоактивность образца алевролита, определенная М. В. Студеники- й β-импульсным методом в пересчете на уран, обычна для этой группы род.

Зерна, извлеченные нами с помощью магнита из тонко растертого в фар- ровой ступке образца алевролита, оказались минеральными образовани- и, напоминающими строением и блеском минерал пирротин.

Кстати сказать, автором в 1952 г. в аналогичных по возрасту отложениях северном склоне Северо-Западного Кавказа (Западная Кубань) были об- ружены магнитные шарики, но без сплавов сульфидов железа и меди. нако автор усомнился в их принадлежности к космическим материалам, кольку образец был взят не из естественного обнажения, а из керна ящейся скважины, где могли иметь место случаи сплавления металла его намагничивания.

Совместное нахождение магнитных шариков со сплавленными сульфида- металлов, пирротином, в породах древнего геологического возраста алеоцен) говорит о почти единовременном поступлении тех и других в леоценовый бассейн с одного метеорита. Сульфиды железа и меди, по-ви- мому, в метеорите выплавлялись раньше железа и успевали остывать до гружения в бассейн, в то время как железо расплавлялось позже в самых отных слоях атмосферы, близко от поверхности воды. Попав в воду, от- льные капли застывали, сохранив свои формы в донных илах.

Наличие пустот в шариках может быть объяснено присутствием газа в дкой металлической оболочке, т. е. шарик к моменту затвердевания вы- лнял роль газовой капсулы.

Краснодарский филиал
Всесоюзного нефтегазового
научно-исследовательского института

Поступило
26 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Бгатов, Ю. В. Черняев, Природа, № 7, 111 (1959). [2] М. С. Шве- в, Петрография осадочных пород, М., 1958. [3] A. F. Bruun. E., Langer и , Deep-Sea Res., 2, № 3 (1955). [4] H. Pettersson, Naturwiss., 42, № 13 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ПЕТРОГРАФИ

М. А. РОМАНОВА

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЯРКОСТЬ ПЕСКОВ ЮГО-ВОСТОЧНЫХ КАРАКУМОВ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 2 IX 1959)

В статье излагаются результаты аэропетрографической съемки песк Юго-Восточных Каракумов, выполненной в августе — октябре 1958 Работы ставились в плане изучения связи между отражательной спос ностью горных пород и их петрографическим составом. Методическая час работ основывалась на исследованиях предыдущих лет ($^{1-3}$).

Аэропетрографическая съемка производилась нами с самолета ЯК-1 с помощью ранее описанного летного киноспектрографа РЩ-1 (^{2}). Фотогр фирование объектов выполнялось с высоты порядка 10—15 м. Разме фотографируемой площади равнялись 9—20 м^2, фотометрируемого учас ка — соответственно 0,8—1,0 м^2. Съемка ограничивалась временем от до 14 час., при наличии ясной солнечной погоды. Частота съем равнялась 24 или 36 кадров в 1 сек. Для фотографирования использовала пленка типа А. Экспонированная пленка проявлялась в метол-гидрохи новом проявителе до $\gamma = 0{,}65 + 0{,}05$. Сфотографированные спектр измерялись на микрофотометре МФ-2, результаты измерений обрабат вались на счетной фабрике по заранее разработанному макету.

Петрографо-минералогические анализы производились по образцам, от бранным на участках, где была возможна посадка самолета. Выполне гранулометрические, петрографические и минералогические анализы

Таблица 1

Петрографический состав (в процентах) песков Юго-Восточных Каракумов

№ обр.	Место взятия	Кварц	Полевые шпаты	Известняки	Граниты	Эффузивы	Темноцв ные
1	Ага-Назар	26,5	10,2	36,3	4,8	18,0	4,2
3	К. Шайтли	28,5	8,6	16,7	15,4	24,5	6,3
4	К с.-в. от Ата	34,5	10,6	31,6	1,1	14,2	8,0
6	Дельта Теджена	35,7	12,9	13,8	12,7	18,6	6,3
8	К. Аджи	32,7	13,2	14,8	11,1	20,3	7,9
9	Вост. Иолотань	32,2	14,3	15,4	12,1	20,2	5,8
10	К. Таип	33,3	20,0	11,7	13,3	15,5	6,2
14	К. Каландар	33,7	14,2	11,1	14,1	15,5	11,4
14а	Буг. Мургаб.	27,9	13,9	8,3	24,4	18,4	7,1
18	К. Баворт	30,9	21,7	4,6	23,8	14,2	4,8
22	К. Адамбаскан	45,8	10,8	9,8	11,1	15,8	7,4
27	р. Ербен-яб	28,8	16,8	10,2	7,8	23,4	13,0
30	К. Джар-кую	32,8	18,2	12,9	14,3	17,0	4,0
33	К. Аджи	36,5	17,4	13,6	10,0	16,3	6,2
40	Ю.-З. Аджи	80,3	7,1	1,8	1,8	8,6	0,4
45	р. Мургаб (Мары)	19,1	13,6	37,9	3,2	15,4	10,8
51	Восточн. Ата	28,1	11,6	13,7	12,5	25,0	9,1
60	Зап. Куйбышев	27,7	9,1	21,4	11,0	23,7	7,1
67	Тедженское вод.	31,8	16,8	19,9	3,5	18,0	10,0
74	К. Шереп.	29,0	13,3	10,2	15,2	22,0	10,3
81	Метеост. Чешме	27,7	18,6	14,4	16,7	17,0	5,6
84	К. Гуппан	21,0	21,4	7,1	21,7	23,9	4,9
92	Инклаб	24,1	10,3	28,2	7,1	19,0	11,3
95	Вост. Нур-Ата	32,2	16,3	14,8	9,6	18,2	8,9
109	К. Джапар	18,3	17,1	25,5	8,3	18,2	12,6
117	Пос. Ничка	23,4	16,0	20,5	10,3	21,4	8,4
118	Вост. Ширали	30,8	22,8	8,0	8,3	20,2	9,9
124	Пос. Бурдалык	25,9	14,2	13,9	11,1	31,9	3,0
190	Пос. Кабаклы	52,8	15,7	9,1	5,7	15,7	1,0
196	К. Янтаклы	25,0	24,0	11,8	9,0	21,8	8,4
214	р. Чакан	8,7	11,3	3,3	6,9	28,5	41,3
222	Ст. Репетек	26,2	19,5	11,6	11,4	18,9	12,4

чественно-минералогическим подсчетом в шлифах (табл. 1).
щадь, покрытая аэропетрографической съемкой, включает районы
т рр. Теджен и Мургаб, Приамударьинский участок от пос. Бурдалык
пос. Кабаклы и про-
нства между назван-
н реками.

геологическом отно-
ии исследуемые отложе-
представлены эоловы-
водно-эоловыми и ал-
иальными образовани-
На левом берегу
еджен развиты делю-
льные отложения, на
вом — полузакреплен-
пески и такыры, в
те — мелкозернистые
и и суглинки светло-
го цвета. В бассейне
ургаб распространены
кобугристые пески жел-
того цвета и иногда вы-
е развеваемые барха-
В районе р. Аму-Дарья пески стально-серого цвета слагают отдельные
каны или обширные пространства развеваемых барханов. На поверхно-
такыров местами развиты единичные барханы, имеющие в плане характер-
серповидную форму. К северу от дельтовых отложений Теджена развиты полузакрепленные грядовые пески, высота гряд достигает нескольких десятков метров, вершины гряд сложены хорошо перевеянными песками. Эти эоловые отложения, согласно Б. А. Федоровичу (4), образованы за счет развевания аллювиальных отложений пра-Аму-Дарьи, возраст которых считается дохвалынским.

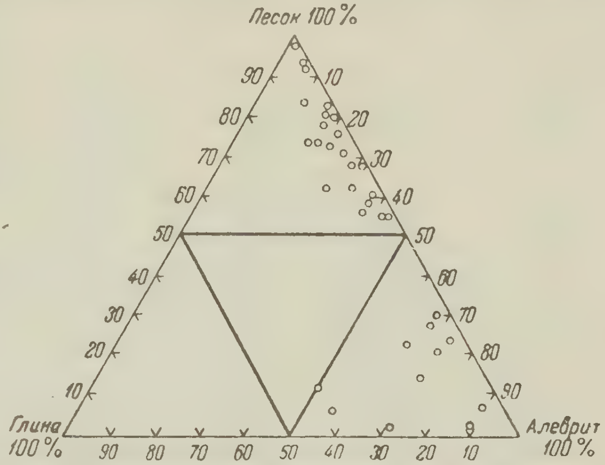
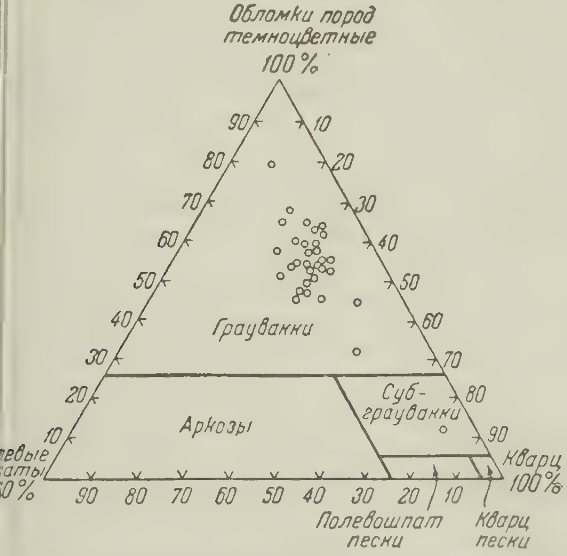


Рис. 1. Распределение образцов по полю классификационного треугольника гранулометрического состава



. 2. Распределение образцов по полю классифика-
нного треугольника минералогического состава
(по Дапплесу, Крумбейну и Шлоссу, 1950)

Гранулометрические анализы показали, что исследуемые образцы пород относятся к типичным пескам или к алевритам (рис. 1). Лучше всего отсортированы пески, слагающие высокие грядовые барханы. В предгорьях Карабиля и на прилегающей к ним равнине
ски слабо отсортированы, сильно загипсованы с обломочным материа-
м алевритовой размерности. В руслах рр. Теджен и Мургаб обломочный
териал не отсортирован и содержит много глинистой фракции.

По минералогическому составу исследуемые образцы относятся к типич-
м грауваккам (рис. 2). В дельтовых отложениях Теджена много обломков
оксеновых и плагиоклазовых порфиритов, почти все обломки покрыты
нистыми пленками, тяжелая фракция существенно мегнетит-гематито-

вая. Пески из бассейна г. Мургаб содержат много обломков карбонат пород, в тяжелой фракции преобладают остроугольные обломки гран эпидот и много моноклинных пироксенов. Пески, слагающие высокие гря вые барханы, содержат угловатые обломки кварца, слабо окатанные облом микроклиновых гранито окатанные обломки кар натных пород. В тяже фракции много гранат для нее характерно на чие крупных дистенов. ски из междуречья М габ — Аму-Дарья обога ны обломками поле шпатов, количество ко рых увеличивается в верном направлении. В желой фракции преоб дают гранаты, для нее так характерно наличие кр ных дистенов.

Как видно из при денной краткой хар теристики, состав исслед мых песков близок между собою — все они типичные граувакки, но в с различной степени сортировки обломочного материала, а также из-за р личного петрографического состава самих обломков пород, можно б предполагать, что они будут обладать различной спектральной яркостью.

Таблица 2

Спектральная яркость песков Юго-Восточных Каракумов

№ обр.	$\bar\rho_1$	$\bar\rho_2$	$\bar\rho_3$	№ обр.	$\bar\rho_1$	$\bar\rho_2$	$\bar\rho_3$
1	23,1	27,4	25,3	67	28,5	32,0	30,5
3	52,3	57,9	56,6	74	48,6	52,2	42,3
6	50,7	55,3	55,2	81	49,7	49,8	44,8
8	29,3	35,9	33,3	84	51,2	52,3	48,8
10	56,9	61,6	51,6	92	45,3	45,8	45,7
14	40,6	45,1	48,2	95	44,5	47,6	47,9
18	50,3	56,6	52,2	109	41,3	43,2	48,9
22	46,1	49,7	47.0	117	35,6	40,3	39,9
27	39,0	41,7	43,1	119	46,9	48,0	47,2
53	31,1	37,8	36,2	124	31,4	36,2	37,4
40	32,8	36,9	37,6	190	48,9	57,7	59,1
51	37,7	40,8	38,0	196	33,1	36,3	35,9
60	38,8	43,2	40,9	222	49,9	50,9	49,6

В табл. 2 приведены результаты измерений спектральной яркости исследуемых пород. Значения спектральной яркости даны в виде средних для областей спектра с длинами волн: 510—568 $(\bar\rho_1)$, 568—604 $(\bar\rho_2)$ и 604—650 мμ $(\bar\rho_3)$. Характерные кривые спектральной яркости даны на рис. 3. Пески из бассейна р. Теджен имеют более или менее пологие кривые (рис. 3, *51*). Кривые для песков из района р. Аму-Дарья наиболее подняты в области длин волн 520—530 мμ (рис. 3, *177*). Пески из предгорий Карабиля обладают низко расположенными кривыми, поднимающимися в красной части спектра (рис. 3, *117*). Пески из грядовых барханов к северу от дельты Теджена имеют высоко расположенные кривые, круто изогнутые в области длин волн 580—600 мμ (рис. 3, *18*).

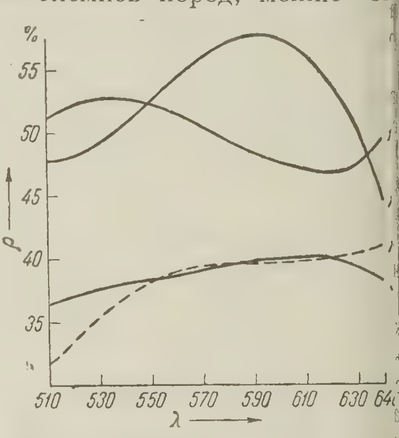


Рис. 3. Характер кривых спектраль яркости некоторых песков Юго-Вос ных Каракумов: *18* — пески из вы ких грядовых барханов к северу дельты Теджена, *51* — закреплен пески к востоку от пос. Ата, пра берег р. Теджен, *117* — развевае пески к югу от пос. Ничка, *177* — веваемый песок на левом берегу р. А Дарья, ниже г. Чарджоу

Корреляционным анализом данных измерений спектральной яркости и данных петрографо-минералогических анализов исследуемых пород у лось выявить существование зависимости параметров фотометричес свойств песков от содержания в них обломков гранитов и известняков, количества эпидота в тяжелой фракции, от количества кварца и от сод жания глинистой фракции (табл. 3). При составлении табл. 3 мы распо гали всего 26—28 анализами, но места взятия исследуемых образцов р положены друг от друга на большом расстоянии, и наблюдения след считать независимыми. Кроме того, распределения содержаний облом

Таблица 3

тометриче- кие параметры	Обломки гранитов	Эпидот	Кварц	Обломки известняков	Глинистая фракция
$\bar{\rho}_1$	+0,63 3,9	+0,45 2,3	+0,16 0,8	−0,47 2,3	−0,45 2,3
$\bar{\rho}_2$	+0,57 3,1	+0,46 2,4	−0,17 0,8	−0,51 2,7	−0,44 2,3
$\bar{\rho}_3$	+0,42 2,1	+0,40 2,0	+0,34 1,7	−0,38 1,9	−0,40 2,0
a_0	+0,69 4,1	+0,10 0,6	−0,30 1,4	−0,49 2.5	−0,42 2,2
a_1	−0,35 1,8	+0,33 1,6	+0,46 2,5	−0,22 1,1	+0,05 0,2
a_2	+0,16 0,8	−0,16 0,8	−0,17 0,8	+0,06 0,3	−0,27 1,3
a_3	+0,30 1,5	+0,05 0,2	+0,04 0,2	+0,08 0,4	+0,18 0,9

Примечания. 1. Над чертой — величины коэффициентов корреляции, под ртой — значения этих коэффициентов, вычисленные по Фишеру. 2. a_0 — a_3 — линомиальные коэффициенты Чебышева, полученные сглаживанием кривых спек- альной яркости.

анитов, известняков и эпидота в исследуемых песках не отличались от рмальных. Таким образом, анализ табл. 3 показывает:

1. Существует положительная связь между спектральной яркостью пес- ов Юго-Восточных Каракумов и содержанием в них обломков гранитов содержанием эпидота в тяжелой фракции (в табл. 3 в сплошной рамке).

2. Установлена отрицательная связь между спектральной яркостью сков и содержанием в них обломков известняков для зеленой и оранжевой стей спектра (в табл. 3 в пунктирной рамке).

3. На крутизну подъема кривых спектральной яркости положительно ияет содержание в песке обломков кварца.

Распределение содержаний глинистой фракции в исследуемых песках клоняется от нормального, поэтому выявленная отрицательная связь жду содержанием глинистой фракции в песке и его спектральной яр- стью менее надежна. Все же пески перевеянные, свободные от глинистой акции, обладают значительно более высокой спектральной яркостью. ыделяются поля песков с устойчивыми фотометрическими параметрами. оложение этих песков, по предварительным данным, связано с тектони- ской структурой области, что намечает возможность использования спек- альных яркостей для обнаружения сводов растущих поднятий.

Итак, измерение спектральной яркости песков Юго-Восточных Кара- умов позволяет судить о их типовом петрографическом составе. вязь полей распространения песков, обладающих устойчивыми фотометри- ескими параметрами, с положением сводов растущих структур может быть дальнейшем использована как один из признаков при поисках новых нефте- сных структур в пустынях.

Лаборатория аэрометодов
Академии наук СССР

Поступило
1 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Романова, Тр. Инст. геол. АН ТуркмССР, **1**, 285 (1956). [2] М. А. Ро- анова, Геология Закаспия, в. 1, Лаборатория аэрометодов АН СССР, 5 (1958). М. А. Романова, ДАН, **120**, № 3, 625 (1958). [4] Б. А. Федорович, Геоло- я СССР, **22**, ч. 1, 318 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ПЕТРОГРАФИ

А. Л. ЮРЕВИЧ

К ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ АКЧАГЫЛЬСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИБАЛХАНСКОГО РАЙОНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 VIII 1959)

Среди пород, слагающих многочисленные складки Прибалханско
района, широкое распространение имеют отложения акчагыльского ярус
участвующие в строении всех складок от Челекена на западе до Сыртлан
на востоке. Повсеместно в пределах Прибалханского района эти отлож
ния с размывом, но без углового несогласия залегают на красноцветн
толще и согласно покрываются породами апшеронского яруса. Мощнос
акчагыльских отложений уменьшается с востока на запад от 280 м на Бо
даге до 20—40 м на Челекене. В пределах отдельных складок отмечает
увеличение мощности от сводов к периферии.

По литологическим признакам акчагыльские отложения восточной час
Прибалханского района расчленяются на пять пачек (снизу вверх): I -
глинистую; II — глинисто-алевритовую; III — глинистую; IV — глини
то-алевритовую; V — глинистую. Эти пачки хорошо прослеживаются ка
в обнажениях, так и по скважинам от Боя-дага до Небит-дага. На Челекен
акчагыльские отложения представлены исключительно глинистыми разно
тями пород. Глинисто-алевритовые пачки залегают на нижележащих с н
большими размывами.

По гранулометрическому составу * отложения акчагыльского ярус
сложены преимущественно глинистыми разностями, а алевритовые имею
гораздо меньшее развитие. С востока на запад количество и мощность але
ритовых прослоев уменьшаются вплоть до полного исчезновения (Челекен
Песчаные породы в акчагыльских отложениях почти полностью отсутствую
Лишь в восточной части Прибалханского района появляются алевритов
пески. На Боя-даге алевритовые породы с примесью песчаного материала сл
гают около 30% разреза. Чистые пески (без существенной примеси алевр
товых и глинистых частиц) в изучавшихся отложениях не встречены, ч
хорошо отличает их от верхней части красноцветной толщи, в которой таки
пески широко развиты.

Все породы акчагыльского яруса, за исключением тонких (до 15 см) пр
слоев не известковистых вулканических пеплов, содержат значительное кол
чество карбонатов. В большинстве случаев карбонатность составляет (в п
ресчете на $CaCO_3$) 8—30%. Алевритовые разности содержат меньше карб
натов, чем глинистые. Серые, зеленовато-серые и зеленоватые глинист
породы, как правило, более насыщены карбонатами, чем бурые. В алевр
товых прослоях часто встречаются конкреционные стяжения алевроли
тов, сцементированные карбонатами, составляющими в них 40—45%. В п
добных алевролитах карбонаты представлены обломками известняков
глинисто-карбонатных пород, составляющих до 20—25% всей массы карб
натов, и пелитоморфной разностью со значительной примесью глинист
частиц. Эта глинисто-карбонатная масса и является цементирующим вещес

---

* Гранулометрический анализ проводился по методике АзНИИ с предварительной о
работкой 10% HCl.

м. В восточной части Прибалханского района в самом основании I пачки
легает прослой, карбонатность которого на Монжуклы достигает 84%.
щелом наблюдается некоторое увеличение содержания карбонатов вверх
разрезу.

На Боя-даге и Сыртланли в I пачке среди глинистых пород располагают-
многочисленные прослои сингенетичного гипса мощностью до 10 см (Сыр-
анли).

В составе легкой фракции* изучавшихся пород главную роль играют
арц, полевые шпаты (кислые плагиоклазы и калиевые разности), обломки
род и слюды (преимущественно мусковит). В глинистых разностях облом-
пород преобладают, с увеличением зернистости доля их уменьшается,
в алевритовых породах -главную роль играет кварц. Нередко в легкой
акции присутствует вулканическое стекло (1—2%, иногда до 5—8%).
всему разрезу акчагыльских отложений, а не только в I пачке, как ука-
вает Д. Г. Лях (5), встречаются единичные зерна глауконита. В большин-
ве образцов из акчагыльского и нижней части апшеронского ярусов
тречаются скорлупки диатомовых водорослей.

В тяжелых фракциях содержатся следующие минералы (в убывающем
рядке)**.

Эпидот — неправильной формы, реже полуокатанные зерна, бесцвет-
е и зеленовато-желтые, со слабым плеохроизмом, обычно сильно загряз-
нные продуктами выветривания. Цоизит и клиноцоизит — угловатые
полуокатанные зерна, довольно свежие, реже выветрелые, часто корро-
рованные, с характерной низкой интерференционной окраской. Минералы
уппы эпидота, составляющие до 50—55% тяжелой фракции, связаны вза-
ными переходами и подсчитывались совместно.

Роговая обманка представлена обычно удлиненными, реже изометричными
рнами зеленого цвета различных оттенков с хорошо заметным плеохроиз-
м. По углам погасания и плеохроизму роговая обманка относится к груп-
обыкновенных. Редко встречаются зерна сине-зеленых и очень редко—
ровато-коричневых (базальтических) роговых обманок. Актинолит и тре-
лит встречаются часто, но в небольших количествах; подсчитывались
вместно с роговой обманкой. Группа амфиболов составляет до 45—50%
желой фракции.

Гранат встречается обычно в виде угловатых, редко полуокатанных
метричных неправильной формы зерен. Зерна бесцветные, реже бледно-
зовые. Изредка поверхность их носит следы растворения — покрыта
рихами, ямками. Иногда наблюдается аномальное двупреломление.
держание граната достигает в некоторых образцах 14—16%, обычно со-
авляя 4—10%.

Циркон — бесцветные, очень редко бледно-розовые и бледно-желтые
изматические и столбчатые зерна с пирамидальными верхушками, изредка
ональным строением. Часто несут следы окатывания; встречаются оваль-
е зерна. Нередко присутствуют угловатые обломки. Содержится в коли-
стве до 10—13%.

Турмалин — зерна удлиненной формы как с хорошо сохранившимися,
к и со сглаженными гранями. Часто встречаются крупные обломки
правильной формы. Многие зерна содержат непрозрачные включения.
держится в количестве до 5—7%.

Группа пироксенов представлена главным образом моноклинными раз-
стями (авгит, диопсид). Обычно неправильной формы, удлиненные и приз-
тические бесцветные и бледно-зеленые обломки с высоким двупреломле-
ем. Зерна довольно свежие, на узких концах часто сильно зазубрены —

---

* Для иммерсионного анализа брались частицы 0,1—0,01 мм, предварительно раз-
енные в жидкости Туле удельного веса 2,80.

** При вычислении процентных соотношений аутигенные минералы из подсчетов исклю-
ись.

«зубчатые» пироксены (²). Очень редко встречается гиперстен. Пироксен составляют не более 8—10% тяжелой фракции.

Сфен присутствует в виде изометричных угловатых и полуокатанны зерен. Обычно бесцветный, реже желтоватый и тогда плеохроичен. Присутствует почти постоянно; содержание его не превышает 4—6%.

Рутил представлен призматическими и столбчатыми буровато-желтым зернами. Часто встречаются обломки неправильной формы и полуокатанны зерна. Нередко сильно разрушен. Присутствует постоянно, но в незначительных количествах — не более 5—6%. Анатаз и брукит распространен широко, но образуют незначительную примесь (доли процента). Подсчитывались вместе с рутилом. Содержание группы рутила достигает 5—7%

Биотит содержится в тяжелой фракции в количестве, не превышающе 3—4%. Встречается в виде пластинок и листочков разной формы буро буровато-желтого, зеленовато-бурого цвета. Иногда содержит включени среди которых определены циркон и рутил. Поверхность пластинок част загрязнена продуктами выветривания. Наблюдается хлоритизация.

Кроме того, встречаются дистен, ставролит, силлиманит и барит. Количество каждого из них не превышает 1% тяжелой фракции. Особенно редк встречается силлиманит.

Из рудных минералов присутствуют магнетит, ильменит и пирит. Магнети и ильменит встречаются в виде полуокатанных, реже угловатых черных зере с серебристым и малиновым оттенком. Подсчитывались совместно; содержатся во всех породах, составляя до 32%. Пирит чаще всего встречаетс в виде шариков и почковидных, сферических агрегатов, реже в виде кубических и додекаэдрических кристаллов. Форма нахождения пирита указывает на его аутигенное происхождение. Содержание пирита сильно колеблется—от полного отсутствия до 80%. В естественных обнажениях он больше частью разрушен вследствие окисления.

Помимо перечисленных минералов, в составе тяжелых фракций присутствуют неопределимые сильно выветрелые зерна, содержание которых иног достигает 30—35%.

Все перечисленные выше минералы, за редким исключением, встречаются почти в каждом конкретно взятом образце — как в отложениях акчагыльского яруса, так и в верхней части красноцветной толщи и нижней част апшеронского яруса. Подобное однообразие минерального состава объясняется, скорее всего, сравнительно малым временем отложения осадк акчагыльского века, в течение которого не произошло существенных изменений в составе разрушавшихся пород. Как известно, комплекс терригенны минералов осадочных пород определяется не фациальными условиями седиментации, а составом разрушавшихся пород и степенью их разложения, н что указывает Н. М. Страхов (⁶).

Для расчленения и корреляции акчагыльских отложений имеет значение содержание минералов групп эпидота, амфиболов и рутила.

Повышенное содержание группы рутила (до 5—7%) характерно дл I пачки. Нигде выше такого содержания этой группы не наблюдаетс Кроме того, в I пачке значительно возрастают относительные количеств магнетита и ильменита, граната, циркона, турмалина и особенно выветрелых зерен; сильно понижено содержание роговых обманок.

На рис. 1 показано сопоставление разрезов акчагыльских отложени Прибалханского района по средним значениям содержания минералов груп эпидота и амфиболов. Содержание этих минералов в отдельных литологических пачках характерно для них и позволяет производить сопоставлени разрезов, отстоящих друг от друга на значительных расстояниях. Та в разрезе Челекена по содержанию групп эпидота, амфиболов и рутила удалось выделить характерные горизонты, соответствующие литологически пачкам восточной части Прибалханского района, хотя весь разрез здес сложен глинистыми разностями пород, а мощность его в несколько ра меньше.

Как видно из схем сопоставления, в глинисто-алевритовых пачках воз-
тает содержание роговых обманок, а в глинистых увеличивается
ржание группы эпидота. Н. В. Логвиненко (³) считает, что когда кон-
грация устойчивых минералов осуществляется в глинистых породах,
устойчивых — в песчаных, основным фактором, регулирующим распре-
ение «тяжелых» минералов, является сортировка материала в процессе
еноса и отложения (первый тип распределения). Однако в акчагыльских
жениях Челекена, сложенных целиком глинистыми породами, выделя-
я те же минералогические пачки, что и в разрезах восточной части При-
канского района. Это указывает на то, что изменения содержания мине-
ов вызваны изменениями
бластях питания.

Во время отложения ак-
ыльских осадков терриген-
материал в Прибалхан-
ю депрессию мог посту-
ь с Копет-дага, Большого
хана, Куба-дага и, воз-
жно, с Эльбурса, которые к
у времени уже были оформ-
ы в горные сооружения (⁴)
ыступали над поверхностью
агыльского моря. В раз-
е моменты участие каждого
этих горных сооружений в
тавлении терригенного ма-
иала могло быть различ-
м, что и обусловило изме-
ние минералогического со-
ва акчагыльских пород.
данным А. Б. Вистелиуса (¹), в составе терригенного мела Западного
пет-дага присутствуют почти все минералы, обнаруженные в акчагыль-
их породах Прибалханского района. На Красноводском полуострове
кчагыльских отложениях, по данным В. А. Атанасяна (не опубликовано),
желые фракции характеризуются резким преобладанием эпидота и не-
ачительным количеством роговых обманок. Можно предположить, что
огащение пород акчагыльского яруса Прибалханского района роговыми
манками связано с усилением сноса обломочного материала с Копет-дага.
время ослабления сноса с Копет-дага относительно возрастала роль
стоянно действующих северных источников, что вызвало обогащение тя-
елых фракций минералами группы эпидота.

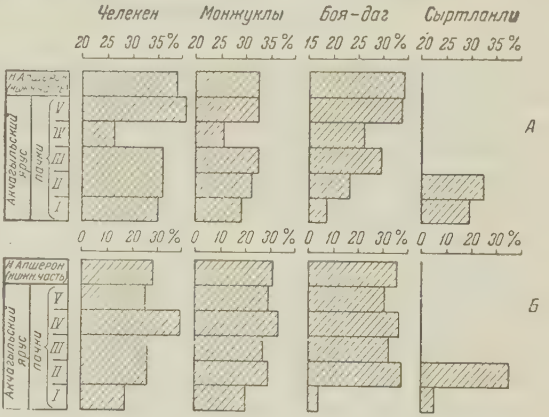


Рис. 1. Схема сопоставления разрезов акчагыльских отложений Прибалханского района по терригенным минералам. *А* — группа эпидота, *Б* — группа амфиболов

Для акчагыльских отложений в целом, по сравнению с верхней частью
асноцветной толщи, характерно повышенное содержание циркона, турма-
на и группы рутила. Нижняя часть отложений апшеронского яруса по
ставу тяжелых фракций не отличается от верхней части акчагыльских
ложений.

Комплексная южная геологическая экспедиция
Академии наук СССР

Поступило
23 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Б. Вистелиус, ДАН, 97, № 3 (1954). ² А. Г. Коссовская, Тр.
нст. геол. наук АН СССР, в. 153 (1954). ³ Н. В. Логвиненко, Сборн. К вопросу
состоянии науки об осадочных породах, Изд. АН СССР, 1951. ⁴ Н. П. Луппов,
. Инст. геол. АН ТуркмССР, 1 (1956). ⁵ Д. Г. Лях, Тр. Туркм. с.-х. инст., 9
957). ⁶ Н. М. Страхов и др., Образование осадков в современных водоемах, Изд.
Н СССР, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

В. А. ГОЛОВКО

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ К ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЙ И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ОЗЕРСКО-ХОВАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПОДМОСКОВЬЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 26 VIII 1959)

В скважинах, пробуренных западнее Москвы на ст. Звенигород (глубине от 307 до 355 м) и около г. Вереи (на глубине от 240 до 255 м), п нижним карбоном были вскрыты отложения верхнего девона. Они пр ставлены чередующимися слоями доломитов, известковых доломитов, анг ритов, гипсов и карбонатно-сульфатной породой мощностью от нескольк сантиметров до 1—2 м с тонкими прослоями доломитовых мергелей и саж тых доломитов.

Доломиты крепкие, кавернозные с горизонтальной и волнист слоистостью, с редкими небольшими конкрециями черного кремня. Резул таты химических анализов показали, что они состоят из доломита (87,5% кальцита (10,6%) и содержат 1,4% нерастворимого остатка. В сажистых д ломитах В. Т. Умнова определила споры, имеющие руководящее значен для озерско-хованских отложений.

Доломитовый мергель серовато-черный, крепкий, с тонкими прожилка гипса и кристалликами доломита. Сульфатно-карбонатная порода светл серого цвета, крепкая. Порода содержит $CaMg(CO_3)$ 49.2%, $CaCO_3$ 3,6 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 46,7% и нерастворимого остатка 1,3%. Ангидриты серы голубовато-серые, разнозернистые с небольшими гнездами гипса.

Гипсы белые, но часто, за счет обогащения обуглившимся органич ским веществом, приобретают серую и даже черную окраску, волокнисты В породе согласно химическим анализам содержание гипса достигает 95,0% кальцита 2,5% и нерастворимого остатка 2,4%.

На основании данных полуколичественных спектральных анализо выполненных З. А. Ефимовой и Я. Л. Лусс, были изучены некоторые з кономерности распространения отдельных элементов в описанных порода Особое внимание было уделено В, содержание которого анализиров лось во всей толще. Распространение других элементов было изучен в отдельных породах. Результаты содержания В, полученные полуколичес венным анализом, выборочно проверялись количественным спектральны анализом способом просыпки. Оказалось, что полуколичественный анали показывает в среднем (2—5 раз) заниженные результаты. Более детальн изучение распространения В объясняется, во-первых, тем, что в отложения лагунного типа встречаются повышенные концентрации этого элемент во-вторых, тем, что вопрос о первоисточнике В до сих пор является спо ным; в-третьих, отсутствием единства взглядов на формы вхождения его осадочные породы. Кроме того, некоторые исследователи, изучая распр странение В в различных породах, делают довольно удачные палеогеогр фические выводы (1).

После ознакомления с результатами распространения В в девонски отложениях (табл. 1) видно, что некоторое увеличение его содержани происходит от сульфатов к карбонатам.

Присутствие В в карбонатах и сульфатах зависит от многих причи среди которых видное место занимает и форма вхождения его в кристалл ческие решетки. Некоторое количество В сорбируется глинистыми частицам но, как показали результаты спектральных анализов нерастворимых оста

Таблица 1

Бор в осадочных породах Подмосковья и Урала (указано число образцов)

Порода	Содержание бора в процентах												
	не обн.	следы	0,001	0,0012	0,0013	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,012	0,016
Девонские породы Подмосковья													
Доломит	2	2	2	—	—	3	2	1	2	1	—	1	—
Карбонатно-сульфатн. порода	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ангидрит	18	5	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гипс	6	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Доломитов мергель.	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
Кремень	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
Нижне- и среднекаменноугольные породы Подмосковья													
Известняк	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Доломит первичн.	—	—	—	—	—	2	1	—	—	—	—	—	—
Доломит вторичн.	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Мергель	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
Мезозойские породы Урала													
Доломит	—	—	—	3	10	—	—	—	—	—	—	—	—
Магнезит первичн.	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—
Магнезит вторичн.	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сидерит первичн.	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	1
Сидерит вторичн.	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кварцит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—

ков, оно является подчиненным. Содержание B в нерастворимых остатках равно или всего в 2—3 раза превышает его содержание в породах. На подчиненное значение сорбированного B ранее указывал Н. М. Страхов (²). Трудно также предположить изоморфное или эндокриптное вхождение B в решетки карбонатов и сульфатов, ввиду значительного отличия его ионного радиуса и валентности от ионных радиусов и валентности Ca и Mg. Однако не исключена возможность присутствия B в виде изоморфной примеси комплексного аниона $(BO_3)^{3-}$.

Несмотря на то, что $(BO_3)^{3-}$ является не вполне типичным комплексным анионом, все же он, по-видимому, может существовать в водных бассейнах. Имея переходную величину усилия валентных связей B — O между типичными и не типичными комплексными соединениями, равную единице, $(BO_3)^{3-}$ в одних случаях, возможно, распадается на бор и кислород, а в других может опять образовываться. В связи с этим следует ожидать, что B в водных бассейнах может присутствовать как в виде катиона, так и в виде комплексного аниона. Поэтому можно предположить его осаждение различными путями: в одних случаях — химическим, основным, в виде изоморфной примеси (в нормальных морских бассейнах и на первых стадиях их осолонения, пока низкая его концентрация), а в других — сорбционным, подчиненным. Большее количество изоморфной примеси комплексного аниона B в карбонатах, чем сульфатах, скорее всего, объясняется проявлением в данном случае компенсации при разной валентности (³). Только в разбираемом примере происходит компенсация в анионной части кристаллической решетки, а не в катионной. Радиус $(BO_3)^{3-}$ всего на четыре с лишним процента больше $(CO_3)^{2-}$, но он имеет больший заряд (табл. 2), который и компенсирует имеющееся несоответствие радиусов. В то же время между ионными радиусами $(BO_3)^{3-}$ и $(SO_4)^{2-}$ наблюдается обратное соотношение, приводящее к более сложным случаям компенсации, требующей дополнительного вхождения других анионов. Поэтому изоморфная примесь комплексных анионов B в сульфатах резко сокращается. В литературе (⁴)

Таблица 2

Величины ионных радиусов и эков

	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	$(CO_3)^{2-}$	$(BO_3)^{3-}$	$(SO_4)^{2-}$
R_i	0,78	0,83	0,90	1,06	1,27	1,43	2,57	2,68	2,95
ЭК	2,10	2,12	2,00	1,75	1,50	1,35	0,78	1,68	0,68

известны примеры изоморфизма комплексных анионов и указывается на возможность изоморфного замещения анионов анионами (5).

С целью выяснения распределения B внутри карбонатов, наряду с определениями его в девонских отложениях, спектрографическому исследованию были подвергнуты нижне- и среднекаменноугольные известняки, первичные и вторичные доломиты Московской обл. (см. табл. 1).

Кроме того, по данным, заимствованным из статьи В. Н. Дунаева (6), явствует, что содержание B в осадочных мезозойских породах Урала в первичных доломитах, магнезитах и сидеритах (табл. 1) довольно сходно с доломитами и известковыми доломитами девонских и каменноугольных отложений Подмосковья.

Все сказанное выше позволяет сделать предположение о том, что известняки по содержанию в них бора могут следовать за доломитами, сидеритами и магнезитами.

А. Е. Ферсман (7) предполагал, что B образует более устойчивые соединения с ионами Ca и особенно Mg. Это предположение примет более развернутую и обоснованную форму в том случае, если разместить в ряд катионы, образующие соединения с $(CO_3)^{2-}$ (см. табл. 2). В этом ряду катионы размещены по увеличению ионных радиусов и уменьшению энергетических коэффициентов. Из табл. 2, составленной по данным, заимствованным из работы (5), видно, что Mg, стоящий в начале ряда, имеющий самый малый ионный радиус и большой энергетический коэффициент, очевидно, способствует относительно наибольшему изоморфному замещению в магнезиальных карбонатах $(CO_3)^{2-}$ на $(BO_3)^{3-}$ без нарушения энергетического равновесия кристаллической решетки. Далее следуют карбонаты Fe, Mn, Ca. Наконец, Sr и Ba, имеющие наибольшие ионные радиусы и самые малые энергетические коэффициенты, очевидно, будут тем самым способствовать наименьшему изоморфизму $(BO_3)^{3-}$ в кристаллических решетках карбонатов этих элементов. На основании изложенного можно высказать некоторые предположения о том, как происходит обогащение B усыхающих бассейнов. В нормальных морских бассейнах при химической садке известняков концентрация B наименьшая. Поэтому, вследствие того, что осаждается менее эффективный по отношению к комплексному аниону бора катион кальция, B осаждается в очень малых количествах. Далее, когда по тем или иным причинам образуются лагуны, несколько возрастает pH и увеличивается соленость, повышается концентрация B. В этот момент начинается садка доломитов, кристаллическая решетка которых является энергетически наиболее выгодной для изоморфизма $(BO_3)^{3-}$. С этим связано относительно повышенное содержание B в доломитах. В следующую, сульфатную, стадию, при незначительном повышении pH и заметном осолонении бассейна наблюдается заметное увеличение концентрации B. Однако осаждающиеся сульфаты имеют энергетически наименее подходящую кристаллическую решетку для изоморфного вхождения $(BO_3)^{3-}$, поэтому B полностью или почти полностью остается в растворе. Н. М. Страхов (8) указывает, «что переход от карбонатной стадии к сульфатной осуществляется при солености около 13±2 (±6)% (в скобках — отклонение вниз, без скобок — вверх), а смена сульфатной стадии хлоридной — при минерализации 27±2%; калийная стадия начиналась при солености 32—33%, а стадия эвтоники — около 37%». Из приведенных данных видно, что значительное сгущение растворов происходит именно в сульфатную стадию. В эту же стаию наблюдается значительное увеличение концентрации В, так как он не ожет осаждаться из раствора в силу изложенных выше причин, следова- льно, создаются необходимые предпосылки для боронакопления в после- ющие стадии галогенеза в виде кальциево-магниевых солей В, затем кали- ратов и др., в состав которых В входит как один из основных элементов.

Теперь становится понятным пониженное содержание В во торичных карбонатах. Как из- естно, вторичные доломиты, си- ериты и магнезиты образовались утем преобразования первич- ых карбонатов Са. Но как ыло сказано выше, в известня- ах содержится незначительная римесь В, которая остается без зменения или, возможно, даже меньшается в процессе преоб- азования известняков в доло- иты, сидериты и магнезиты.

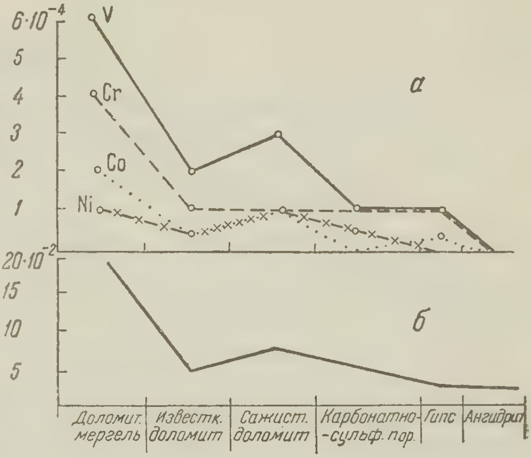


Рис. 1

Останавливаясь на распреде- ении В в девонских и средне- аменноугольных мергелях сле- ует сказать, что содержание его этих породах объясняется не олько адсорбцией катионов В глинистым веществом, на что ука- ывали Н. М. Страхов (2) и В. М. Гольдшмидт (9), но и изоморфной примесью $\mathrm{BO_3})^{3-}$ в составе карбонатной части мергелей.

Присутствие В в кремневых конкрециях Подмосковья и кварцитах Урала, очевидно, можно объяснить большим геохимическим сходством ка- ионов В и Si (10).

Как уже указывалось выше, в различных породах, слагающих карбонат- о-сульфатную толщу, проверялось присутствие других химических эле- ентов. Одни элементы (Ti, Ni, Co, V, Cr, Zr, Ga, Cu) были обнаружены в незна- ительных количествах. Другие (Mo, W, Hf, Nb, Ta, Cd, Ag, Zn, Sn, Ge, Be, La, Sc, P, In, Tl) вовсе отсутствуют или очень редко обнаруживаются в виде следов. На рис. 1*а* видно, что V, Cr, Co и Ni в доломитовых мергелях содержится больше, чем в других породах. Такое распределение этих метал- лов находится в прямой зависимости от количества примеси глинистого материала, на котором сорбируются эти элементы (8) и которого имеется боль- ше в мергелях и меньше в карбонатно-сульфатных породах. В последних содержится незначительное количество нерастворимого остатка, равное 1, 3— 3,3%. Некоторое увеличение содержания V, Co и Ni в сажистых доломитах, в данном случае глинистых, объясняется присутствием в них органическо- го вещества и глинистого материала. Кривая распределения Ti (рис. 1*б*) также указывает на зависимость содержания его от количества терриген- ной примеси, в которой он связан в одних случаях с мельчайшими облом- ками титансодержащих минералов, а в других сорбируется на глинистом материале.

Геологическое управление Центральных районов

Поступило
23 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. T. Degens, E. J. Williams, M. L. Keith, Bull. Am. Ass. Petr. Geol., 41, № 11 (1957). [2] Н. М. Страхов, И. Д. Бонеман-Старынкевич, Вопр. минерал., геохим. и петрогр., 262 (1946). [3] А. Е. Ферсман, Избр. тр., 3, Изд. АН СССР (1955). [4] В. И. Лебедев, Основы энергетического анализа геохимических процессов, Л., 1957. [5] А. А. Сауков, Геохимия, М., 1951, стр. 170. [6] В. Н. Дунаев, Геохимия, № 3, 273 (1959). [7] А. Е. Ферсман, Геохимия, 4, Л., 1939. [8] Н. М. Страхов, Методы изучения осадочных пород, 2, М., 1957. [9] V. M. Goldschmidt, Geochemistry (Boron), Chicago, 1954. [10] Н. Л. Глинка, Общая химия, М., 1956.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ГЕОХИМИЯ

Л. А. НАЗАРКИН

О РОЛИ СКОРОСТИ СЕДИМЕНТАЦИИ В НАКОПЛЕНИИ АБСОЛЮТНЫХ МАСС ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДКЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 VIII 1959)

Накопление органического вещества в морских осадках контролируется многими факторами: биологической продуктивностью водоема, батиметрическими условиями, скоростью осадконакопления, гранулометрическим составом осадка и др.

При прочих равных условиях количество захороняющегося в осадке органического вещества в какой-то степени зависит от скорости погребения, а следовательно, и консервации его в минеральном материале. О роли скорости консервации в накоплении абсолютных масс органического вещества можно судить путем сравнения отношений среднегодовой продукции органического вещества на единицу площади с соотношениями абсолютных масс органического вещества, накапливающегося в осадке в единицу времени, у водоемов с различной скоростью осадконакопления.

Результаты количественного учета биологической массы (среднегодового количества органического вещества в живых организмах) и годовой продукции основных компонентов фауны и флоры Баренцева, Каспийского и Черного морей, проделанного Л. А. Зенкевичем (7), С. В. Бруевичем (3), О. А. Радченко и Н. Б. Вассоевичем (5), сведенные нами в табл. 1, свидетельствуют о том, что на 1 км^2 Баренцева моря в среднем живет 176 т водных организмов, которые в год производят 210 т сырой органической массы. В Каспийском море на 1 км^2 живет всего 108 т гидробионтов, которые, однако, благодаря большой плодовитости и малой продолжительности жизни (в отличие от холодноводных организмов Баренцева моря) ежегодно воспроизводят около 3060 т органического вещества. В Черном море, более тепловодном, чем Каспийское море, на 1 км^2 живет 136 т водных организмов, ежегодно воспроизводящих 6900 т сырого органического вещества.

Следовательно, среднегодовая продукция сырого органического вещества на единицу площади в Баренцевом море в 14,5 раза меньше, чем в Каспийском море, и в 32 раза меньше, чем в Черном море.

Согласно данным Т. И. Горшковой (6), в глубоководной части Баренцева моря (глубина около 400 м) преобладают осадки, в среднем содержащие 1,5% (от 1 до 2%) органического углерода. По данным М. В. Кленовой, приведенным Н. М. Страховым (12), в глубоководных илах Южного Каспия, так же как и в илах Баранецева моря, в среднем содержится около 1,5% органического углерода. Известковые илы во впадинах Черного моря содержат органического углерода в среднем 4,54% (данные А. Д. Архангельского (1)).

Соотношения относительных содержаний органического углерода в осадках Баренцева, Каспийского и Черного морей, как будто бы не подтверждающие влияние биологической продуктивности водоема на количество попадающего в осадок органического вещества, резко изменяются при введении поправок на скорость осадконакопления.

В. П. Зенковичем и Л. А. Ястребовой (8) установлено, что в глубоководной части Баренцева моря, на станциях с координатами 74°00′ с. ш. и 33°30′ в. д., и 76°00′ с. ш. и 35°42′ в. д. (к северу и к югу от Центральной воз-

Таблица 1

арактер биологической продуктивности (в миллионах тонн) Баренцева, Каспийского и Черного морей

Группы дробионтов	Баренцево море (площ. 1 360 000 км²)		Каспийское море (площ. 436 000 км²)		Черное море (площ. 411550 км²)	
	средн. биомасса	годов. продукция	средн. биомасса	годов. продукция	средн. бмомасса	годов. продукция
итопланк-тон	4,0	200,0	3,5	1000,0	13,5	2700,0
опланктон	45,0	45,0	5,0	150,0	1,5	45,0
итобентос	5,0	5,0	3,0	3,0	20,0	40,0
обентос	150,0	30,0	30,0	180,0	20,0	40,0
ыбы	35,0	6,0	6,0	3,0	1,0	0,17
того . . .	239,0	286,0	47,5	1336,0	56,0	2825,17

ышенности) 1 м осадка накапливается за 25 000 лет. В пределах ложа глу- оководной части Южного Каспия 1 м осадка накапливается за 2300 лет); в Черном море 1 м глубоководного известкового ила накапливается за 700 лет (данные А. Д. Архангельского в обработке С. В. Бруевича(4)) тсюда, если бы в Баренцевом море скорость накопления глубоководных адков была такой же, как и в глубоководных частях Каспийского или ерного морей, то относительное содержание органического углерода них уменьшилось бы соответственно до 0,14—0,21% и стало бы в 11 раз еньше, чем в осадках Каспийского моря, и в 22 раза меньше по сравнению осадками Черного моря.

Следовательно, в Каспийском море в 14,5 раза бóльшая по сравнению Баренцевым морем среднегодовая продукция органического вещества а единицу площади обусловливает в 11 раз большее (чем в Баренцовом море) акопление абсолютных масс органического вещества в осадке. В Черном оре среднегодовая продукция органического вещества на единицу пло- ади в 32 раза больше, чем в Баренцевом море, что обусловливает в 22 раза ольшее, по сравнению с Баренцевым морем, накопление его в осадке единицу времени.

Несколько иная зависимость выявляется при сравнении интенсивности акопления органического вещества в осадках Черного и Каспийского морей. Черном море средняя ежегодная продукция органического вещества на диницу площади в 2,2 раза больше, чем в Каспийском. Среднее содержание рганического углерода в глубоководных известковых илах Черного моря 4,54%) в три раза выше, чем в глубоководных илах Южного Каспия (1,5%). днако если учесть, что в Черном море глубоководные известковые илы на- апливаются в 1,6 раза медленнее, чем глубоководные осадки Южного Кас- ия, то в условиях одинакового темпа осадконакопления черноморские из- естковые илы содержали бы органического углерода 2,84% вместо 4,54%, то лишь в 1,9 раза больше, чем в глубоководных илах Южного Каспия.

Таким образом, в осадках сравниваемых водоемов прирост абсолютных асс органического вещества за счет быстрой консервации его в минераль- ом материале обнаруживается лишь в илах Южного Каспия, при сравнении х с известковыми илами впадин Черного моря. В Каспийском море при ,2 раза меньшей, по сравнению с Черным морем, среднегодовой продукции рганического вещества на единицу площади, но благодаря большей (в 1,6 аза), чем в Черном море, скорости осадконакопления, абсолютные массы рганического вещества, накапливающегося в осадке, меньше, чем в илах ерного моря, не в 2,2 раза, как это следовало ожидать при одинаковом емпе осадконакопления, а только в 1,9 раза.

В Черном и Каспийском морях, при сравнении их с Баренцевым морем, вместо ожидаемого прироста абсолютных масс органического веществ (в осадке) за счет во много раз бóльших, чем в Баренцевом море, скоросте осадконакопления, наоборот, наблюдается отставание (в 1,3 раза в Каспийском море и в 1,4 раза в Черном море) темпа накопления органическог вещества в осадке от интенсивности воспроизводства его в водоеме. Объясняется это, скорее всего, большей, по сравнению с Баренцевым морем глубоководностью осадков Черного и Каспийского морей (гранулометрический состав сравниваемых осадков примерно одинаковый), что обусловливает длительное пребывание отмерших организмов в аэробных условия (при опускании на дно), а следовательно, и значительные потери органического вещества за счет его минерализации.

Отставание темпа накопления органического вещества в осадке от темп воспроизводства его гидробионтами в Черном и Каспийском морях можн было бы объяснять также быстрым разложением органического веществ вследствие более высокой, по сравнению с Баренцевым морем, температуры воды. Однако, как установлено Б. А. Скопинцевым, влияние температурног фактора на скорость разложения оседающих на дно отмерших организмо сравнительно невелико: хотя низкая температура и удлиняет срок распад органической материи, но в то же время в этих условиях скорость падени уменьшается (вследствие увеличения плотности воды — *Л. Н.*) (11). К этому следует еще добавить, что холодные воды, как правило, обогащены кислородом, так как с понижением температуры растворимость кислорода увеличивается. Нет сомнения, что по мере накопления фактов, отражающих биологическую продуктивность водоемов, содержание в осадке органического вещества и темп осадконакопления, при сравнениях интенсивности накопления органического вещества в осадке у водоемов с различной скоростью осадконакопления, но с одинаковыми батиметрическими условиями накопления сравниваемых осадков будут получены новые данные, свидетельствующие о приросте абсолютных масс органического вещества за счет быстрой консервации его в минеральном материале. Вместе с тем, данные, полученные нами при сравнении условий накопления органического вещества в осадках Баренцева, Черного и Каспийского морей, свидетельствуют о том что решающую роль в накоплении абсолютных масс органического вещества играет биологическая продуктивность водоема. Это подтверждают данные и выводы Н. М. Страхова (12), впервые применившего при анализе современного осадконакопления учет абсолютных масс отдельных компонентов осадка; это подтверждается сейчас результатами исследований современного осадконакопления, приводимыми сотрудниками Института океанологии АН СССР (2,9) и другими исследователями.

Данные, полученные при сравнении условий накопления органического вещества в осадках Баренцева, Черного и Каспийского морей, являются новым подтверждением правильности наших выводов о том, что интенсивное накопление органического вещества в осадках характерно только для водоемов, расположенных в зонах теплого климата (10).

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
24 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Архангельский, Об осадках Черного моря и их значении в познании осадочных пород, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1954. [2] П. Л. Безруков, ДАН, **103**, № 2, 287 (1955). [3] С. В. Бруевич, Тр. по комплексн. изуч. Касп. моря, в. 14, 76 (1941). [4] С. В. Бруевич, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., **13**, № 1, 9 (1949). [5] Н. Б. Вассоевич, Тр. ВНИГРИ, в. 128, 1958. [6] Т. И. Горшкова, Тр. Полярн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., в. 10, 1957. [7] Л. А. Зенкевич, Фауна и биологическая продуктивность моря, **2**, М., 1947. [8] В. П. Зенкович, Л. А. Ястребова, Пробл. Арктики, № 1 (1946). [9] А. П. Лисицын, ДАН, **103**, № 2, 299 (1955). [10] Л. А. Назаркин, Роль палеоклимата в прогнозах нефтеносности крупных регионов, Саратов, 1955. [11] Б. А. Скопинцев, Тр. Всесоюзн. гидробиол. общ., **1**, 1949. [12] Н. М. Страхов, Н. Г. Бродская и др., Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ГЕОХИМИЯ

П. С. СЛАВИН

ФОРМЫ ЖЕЛЕЗА В МЕЛОВЫХ И ТРЕТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТУРКМЕНИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 VIII 1959)

При геохимических исследованиях, проводимых в связи с проблемой нефтегазоносности, нами определено содержание форм железа в 295 образцах меловых и третичных отложений Туркмении. В том числе исследовано 256 образцов из 16 структурно-поисковых скважин и 39 образцов из 6 скважин на газонефтяном месторождении.

Определялось общепринятым методом закисное ($\mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{HCl}}$) и окисное ($\mathrm{Fe}^{3+}$) железо, извлекаемое слабой соляной кислотой; содержание пиритного железа ($\mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{S}}$) вычислялось по аналитически определяемой сульфидной сере. На основании этих данных выделены типы окислительно-восстановительных обстановок. Для этого мы использовали установленные Н. М. Страховым закономерные связи между соотношением форм реакционноспособного железа ($\Sigma\mathrm{Fe}$), с одной стороны, и содержанием органического вещества и окислительно-восстановительным потенциалом — с другой.

Принципиальная схема такой связи показана на рис. 1.

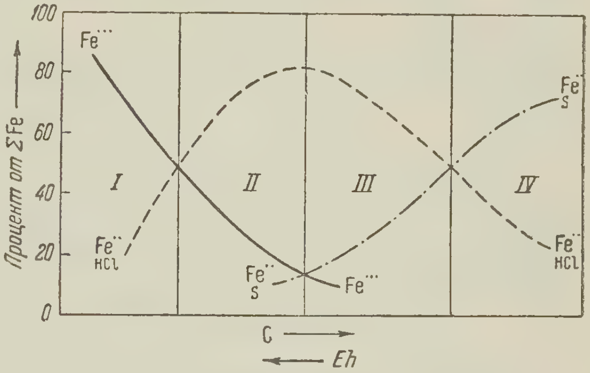


Рис. 1. Принципиальная схема связи между соотношением форм железа в породах при разном содержании органического вещества (по Н. М. Страхову) и типам окислительно-восстановительных обстановок. *I* – *IV* — типы окислительно-восстановительных обстановок. $\Sigma\mathrm{Fe}$ — сумма реакционноспособного железа

Точки пересечения линий, изображающих разные формы железа, характеризуют качественный скачок в изменении соотношения форм железа; через эти точки мы проводим линии раздела между типами обстановок.

I тип. Окислительная обстановка. Характеризуется абсолютным преобладанием окисного железа. Пиритное железо практически отсутствует. На рис. 1 занимает крайнее левое поле: $\mathrm{Fe}^{3+} > \mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{HCl}} + \mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{S}}$.

II тип. Слабовосстановительная обстановка. Окисного железа меньше, чем сумма закисного, но больше, чем пиритного: $\mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{HCl}} > \mathrm{Fe}^{3+} > \mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{S}}$.

III тип. Восстановительная обстановка. Сумма закисного железа больше 50% от суммы реакционноспособного. Пиритного железа больше, чем окисного, но меньше 50% от суммы закисного: $\mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{HCl}} > \mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{S}} > \mathrm{Fe}^{3+}$.

IV тип. Резковосстановительная обстановка. Пиритного железа больше 50% от суммы закисного. Окисное железо практически отсутствует. Наличие небольших количеств его (меньше 0,3% от веса породы) может быть вызвано вторичными процессами (при хранении образца и подготовке

Таблица 1

Содержание форм реакционноспособного железа в меловых и третичных отложениях Туркмении

	Число скважин	Число образцов	Fe^{3+}	$\mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{HCl}}$	$\mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{S}}$	$\Sigma\mathrm{Fe}$	Fe^{3+}	$\mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{HCl}}$	$\mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{S}}$	Тип обстановки
			в % на породу				в % к $\Sigma\mathrm{Fe}$			
Юго-западная Туркмения										
Апшеронский ярус	15	66	0,84	1,64	0,07	2,55	33	64	3	IIа
Акчагыльский ярус	8	18	0,59	1,54	0,06	2,19	27	70	3	IIа
Миоцен	3	14	0,47	1,10	0,19	1,76	27	62	11	IIб
Палеоген	1	8	1,11	1,82	0,52	3,45	32	53	15	IIб
Верхний мел	1	18	0,34	0,92	0,14	1,40	24	66	10	IIб
Центральные Каракумы										
Акчагыльский ярус	2	8	1,23	1,37	0,06	2,66	46	52	2	IIа
Казганчайская континентальная свита	4	11	1,27	1,19	0,03	2,49	51	48	1	I
Миоцен	3*	10	0,67	1,18	0,20	2,05	33	57	10	IIб
Карагауданская континентальная свита	2	2	1,72	0,49	0,00	2,21	78	22	0	I
Палеоген	4*	33	0,46	1,22	0,58	2,26	20	54	26	III
Верхний мел	3	47	0,29	0,65	0,21	1,15	25	57	18	IIб
Нижний мел	2	14	0,64	1,23	0,20	2,07	31	50	10	IIб
Юго-восточная Туркмения										
Палеоген	2	12	0,22	1,21	0,40	1,83	12	66	22	III
Верхний мел	2	29	0,66	0,70	0,02	1,38	48	51	1	IIа

* Не включены данные по скважинам с резкими локальными отложениями: по миоцену — 2 скважины, по палеогену — 1 скважина.

его к анализу) и при расчетах не принимается во внимание: $\mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{S}} > \mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{HCl}}$.

При необходимости возможна дальнейшая детализация внутри выделенных типов. Так, например, внутри II типа возможно выделение подтипов по абсолютному содержанию пиритного железа. Подтип IIа — пиритного железа меньше 0,1% от веса породы; восстановлены лишь сульфаты погребенной иловой воды; диффузия сульфатов из наддонной воды в осадок отсутствовала или происходила в небольших размерах; подтип IIб — пиритного железа больше 0,1% от веса породы за счет благоприятных условий для диффузии SO_4^{2-} из наддонной воды в осадок; медленное захоронение осадка.

Таблица 2

Некоторые характеристики типов окислительно-восстановительных обстановок в меловых и третичных отложениях Туркмении

Тип обстановки	$\mathrm{Fe}^{3+} : \mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{HCl}} : \mathrm{Fe}^{2+}_{\mathrm{S}}$	$\mathrm{C}_{\text{орг}}$ остаточн., % на породу	$\mathrm{C}_{\text{орг}}$ расчетн., % на породу (емкость восстанов. процесса)
I	63:36:1	0,27	0,17
II	29:64:7	0,47	0,39
III	20:54:26	0,60	0,59
IV	14:35:51	1,09	1,49

Случаи, не укладывающиеся в приведенную схему соотношения форм железа, могут быть вызваны специфическими условиями: наличие обломочного пирита, вторичное окисление пирита и т. п. Осредненные (по районам и отложениям) результаты исследования 290 образцов приведены в табл. 1.

Приведенные данные отражают некоторые закономерности изменения кислительно-восстановительных условий по разрезу в исследованных айонах: 1) господство окисительной обстановки в коннентальных свитах и востановительных обстановок в орских отложениях; 2) возастание восстановленности т плиоцена к палеогену и новь уменьшение восстановенности в меловых отложеиях.

Но наряду с закономерыми изменениями обстанови по разрезу в исследованных айонах отмечены случаи лоальных изменений типа окисительно - восстановительной бстановки под влиянием вточных процессов в геологиеском прошлом вплоть до овременной эпохи. Так, например: 1) в Центральных аракумах отмечена окислиельная обстановка в палеоеновых отложениях в зоне реднеогенового размыва, в то время как, судя по другим скважинам, для тих отложений в данном районе характерна восстановительная обстановка; 2) в районах относительной гидрогеологической раскрытости наблюдается вторичная окисленность отложений различного возраста и т. п. Число таких случаев невелико, но без их учета нельзя правильно интерпретировать данные анализов.

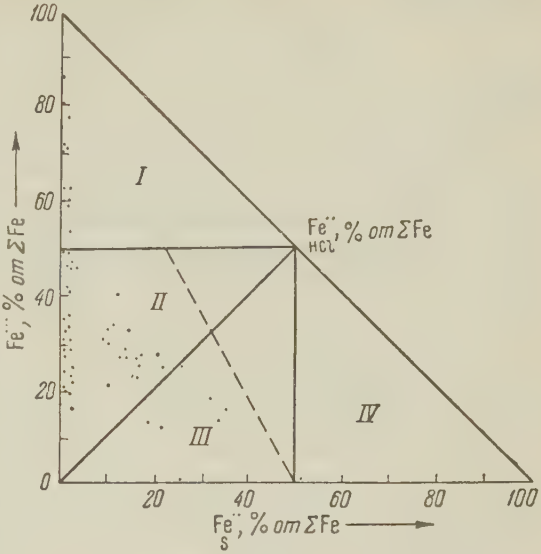
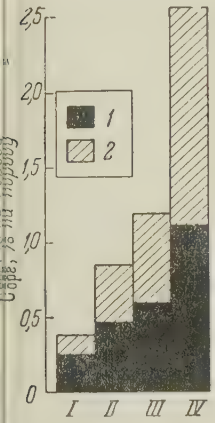


Рис. 2. Типы окислительно-восстановительных обстановок в меловых и третичных отложениях Туркмении. Обозначения те же, что на рис. 1



ис. 3. Содержание рганического углерод при разных типах кислительно-восстаноительных обстаноок в меловых и третичных отложениях уркмении. 1 — совреенное содержание $_{\text{орг}}$; 2 — емкость востановительного проесса (в расчете на $_{\text{орг}}$). I—IV — то же, что на рис. 1

Фактические данные по каждой скважине (осредненные по перечисленным стратиграфическим интервалам) приведены на рис. 2, где хорошо выделяются поля по каждому типу обстановки. Пунктиром показана левая граница поля *IV*, если не вносятся поправки на содержание окисного железа (исключение количеств меньше 0,3% от веса породы).

Содержание органического углерода в исследованных нами отложениях подчиняется закономерностям, показанным на рис. 1: содержание углерода в породах возрастает по мере перехода от окислительной обстановки к резковосстановительной. В том же направлении, но еще более резко, увеличивается емкость восстановительного процесса, выраженная в затратах углерода на восстановление железа и серы. Осредненные данные по каждому типу окислительно-восстановительной обстановки см. в табл. 2 и на рис. 3.

Следует отметить, что закономерные связи типов окислительно-восстановительной обстановки с содержанием органического вещества в породах наблюдаются лишь при рассмотрении средних данных. Индивидуальные же образцы нередко показывают большие отклонения.

Многочисленные (больше 2000) непосредственные измерения окислиельно-восстановительного потенциала (ОВП) в образцах пород показали отсутствие в изучаемых отложениях прямой связи между современным окислительно-восстановительными условиями (по данным замеров ОВП и обстановкой в геологическом прошлом (по формам железа).

В ряде случаев расхождения между этими двумя показателями помогаю выяснить эпигенетические изменения обстановки, на которые горазд более быстро и чутко реагирует современный ОВП, чем состав аутигенны минералов.

В наших исследованиях не обнаружено закономерной связи между ти пом окислительно-восстановительной обстановки, нефтепроявлениями даже промышленной нефтегазоносностью. Так например, в нефтьсодержа щих отложениях апшерона и акчагыла на месторождении Кум-Даг господ ствует слабовосстановительная обстановка (при пониженном современном ОВП). Это может служить указанием на вторичное залегание нефти данных отложениях.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
23 VIII 1959

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ОКЕАНОЛОГИЯ

Г. М. БЕЛЯЕВ

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНТОСА В ТАСМАНОВОМ МОРЕ И В АНТАРКТИЧЕСКИХ ВОДАХ К ЮГУ ОТ НОВОЙ ЗЕЛАНДИИ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 5 IX 1959)

В период проведения океанологических работ по программе Международного геофизического года Советской антарктической экспедицией на дизель-электроходе «Обь» в 1956—1958 гг. были собраны значительные материалы по количественному распределению донной фауны в ряде районов южного полушария (1–4). В частности, количественные сборы бентоса были проведены в Тасмановом море и на акватории, пограничной между Индийским и Тихим океанами к югу от Новой Зеландии, включая антарктические воды. Всего в указанных районах было получено 29 дночерпательных проб с глубин до 4800 м. Кроме того, в 26-м рейсе экспедиционного судна «Витязь» Института океанологии АН СССР в 1958 г. также были взяты дночерпательные пробы на 7 станциях в новозеландских водах (8).

Полученные материалы позволяют выявить некоторые закономерности количественного распределения бентоса, а также составить схематическую карту распределения его биомассы в обследованном районе (рис. 1). До работ «Оби» и «Витязя» вообще отсутствовали какие-либо сведения о количественном обилии донной фауны не только в рассматриваемом районе, но и в других районах, лежащих в пределах тех же широт южного полушария.

Пробы брались дночерпателем «Океан-50» площадью 0,25 м². Пробы с малых глубин промывались обычным способом на системе металлических сит. Все пробы с глубин более 1000 м промывались на сетке из планктонного сита с ячеей 0,5 мм. Взвешивание животных производилось после их фиксации спиртом. Вес фораминифер при определении биомассы бентоса не учитывался. Систематическая обработка материалов специалистами еще не закончена, и поэтому мы не располагаем пока (за некоторыми исключениями) определениями видовой принадлежности собранной фауны.

Фактические данные по общей биомассе бентоса и роли в ней различных групп донных беспозвоночных для каждой из 36 станций приведены в табл. 1.

Тасманово море и Новозеландское плато. Как видно из табл. 1 и рис. 1, наиболее высокими показателями биомассы бентоса — во всех случаях более 10 г/м², а местами до 900 г/м²— характеризуются мелководные (с глубинами менее 500 м) районы вблизи побережий Австралии, Новой Зеландии и островов к югу от последней. На всех станциях, приуроченных к этим мелководьям (за исключением станции № 68 у о. Маккуори), высокие показатели биомассы обусловлены пышным развитием эпифауны на скалистых или плотных песчанисто-мшанковых грунтах, состоящей из разнообразных представителей Spongia, Coelenterata, Bryozoa, Brachiopoda и Ascidiae. В среднем эпифауна составляет на этих станциях более 80% общей биомассы бентоса, но на разных станциях преобладают представители различных систематических групп. Так, вблизи островов Три Кингс (станция № 3841) на глубинах 160—300 м были обнаружены массовые заросли губок со сравнительно небольшой примесью других пред-

Таблица 1

Общая биомасса бентоса и значение различных групп животных (в процентах от общей биомассы) в Тасмановом море и на акватории между Новой Зеландией и Антарктидой (местоположение станций см. на рис. 1)

№№ станций *	Глубина, м	Общая биомасса, г/м²	Биомасса, %							
			Spongia	Coelenterata	Vermes	Crustacea	Mollusca	Bryozoa	Echinodermata	прочи
Тасманово море										
342	110	36,7	42,5	3,4	3,3	5,3	0,7	41,7	3,1	—
3841	160	465	80,7	9,5	0,1	0,1	0,8	5,4	0,2	3,2
3841	300	898	89,1	10,9	—	—	—	—	—	—
90	425	12,8	31,9	6,3	13,8	0,5	7,1	—	—	39,4
80	500	1,94	—	—	80,4	—	—	—	19,6	—
79	840	1,31	1,5	0,7	38,2	3,1	51,9	3,1	1,5	—
3840	1225	7,2	0,1	—	70,3	6,7	3,5	0,3	18,8	0,3
83	1329	1,12	—	—	100	—	—	—	—	—
343	1560	6,12	—	2,3	56,9	1,0	—	6,5	33,3	—
3839	1740	24,0	—	0,1	74,4	1,3	3,7	—	19,8	0,7
81	1795	0,40	17,5	—	5,0	2,5	—	—	75,0	—
3843	1952	0,18	—	—	45,7	21,7	—	—	5,4	27,2
345	3970	0,89	4,5	—	87,6	3,4	—	—	—	4,5
3845	3808	0,08	—	—	75,0	6,2	—	—	—	18,8
85	4250	0,01	—	—	—	100	—	—	—	—
347	4410	1,30	—	—	32,2	0,3	—	—	67,5	—
349	4790	1,82	—	—	2,2	0,2	25,2	—	70,2	2,2
Новозеландское плато										
68	24	110	—	2,3	1,7	1,5	91,8	0,4	2,3	—
77	134	169	—	—	—	0,3	0,8	97,0	—	1,9
353	160	67,7	—	0,1	0,9	1,5	40,7	56,5	0,1	0,2
74	183	36,5	28,2	1,9	31,8	0,6	1,0	28,2	0,3	8,0
355	1200	0,72	—	—	100	—	—	—	—	—
358	1370	4,41	72,6	27,2	0,2	—	—	—	—	—
3837	2072	48,3	—	—	11,5	0,2	0,1	—	88,1	0,1
3838	3013	65,0	—	—	44,2	0,2	0,7	—	54,6	0,3
73	4250	0,31	5,2	—	81,7	5,2	—	—	—	7,9
Антарктические воды										
341	512	42,2	—	—	11,1	0,2	0,1	3,0	85,6	—
333	590	4,0	—	2,5	36,3	0,5	10,7	50,0	—	—
334	665	1,61	—	—	—	—	37,9	7,5	54,6	—
335	1412	4,03	30,3	1,0	6,9	0,2	31,8	29,8	—	—
54	2641	0,54	7,4	1,8	59,2	16,7	—	—	—	14,8
371	2720	0,53	96,0	—	—	—	—	—	—	4,0
55	2741	0,55	3,6	—	38,2	14,5	—	—	43,6	—
369	2986	5,56	—	0,7	84,9	8,6	5,8	—	—	—
50	3076	1,21	15,7	—	43,8	28,1	—	—	—	12,4
376	3370	7,90	—	—	99,2	—	0,8	—	—	—
363	4820	0,24	—	16,7	33,3	16,7	—	—	—	33,3

* Станции «Оби» — №№ 50 — 376, станции «Витязя» — №№ 3837 — 3845.

ставителей эпифауны. У южных побережий Австралии примерно в равной степени оказались развитыми Spongia и Bryozoa (станция № 342) или Spongia и Ascidiae (№ 90). У южного побережья Новой Зеландии (№ 353) основной фон улова составляли Bryozoa и довольно разнообразные Mollusca, а к югу от о. Стюарт (№ 77) фауна на 97% по весу состояла из Bryozoa. Только в пробе со станции № 68, взятой у о. Маккуори на песке на глубине 24 м, эпифауна практически отсутствовала, а 90% по биомассе составляли двустворчатые моллюски (Veneridae), численность которых была 52 экз/м².

Биомасса бентоса на глубинах менее 500 м у побережий Новой Зеландии и островов к югу от нее оказалась значительно более высокой (в среднем 255 г/м²), чем у побережий Австралии (в среднем 25 г/м²). Высокие показатели биомассы бентоса обнаружены и на глубинах склона (1000—3000 м) в местах, где такие глубины находятся в непосредственной близости от берегов Новой Зеландии. Средняя биомасса по 5 пробам (станции №№ 79 и 3837—3840), взятым с глубин 840—3013 м на удалении менее 100 миль от берегов, составляет около 29 г/м². В то же время биомасса бентоса на глубине 1560 м в непосредственной близости от мыса Хау (Южная Австралия) была ишь 6,1 г/м^2 (станция № 343). Нам представляется, что различие го не случайно, так как оно хорошо согласуется с различием в билии донной фауны в мелководных участках обоих районов. Судя по тому, можно предполаать, что снос органики с ерегов и прибрежных мелоходий Новой Зеландии олжен быть более обильым, чем у побережий жной Австралии.

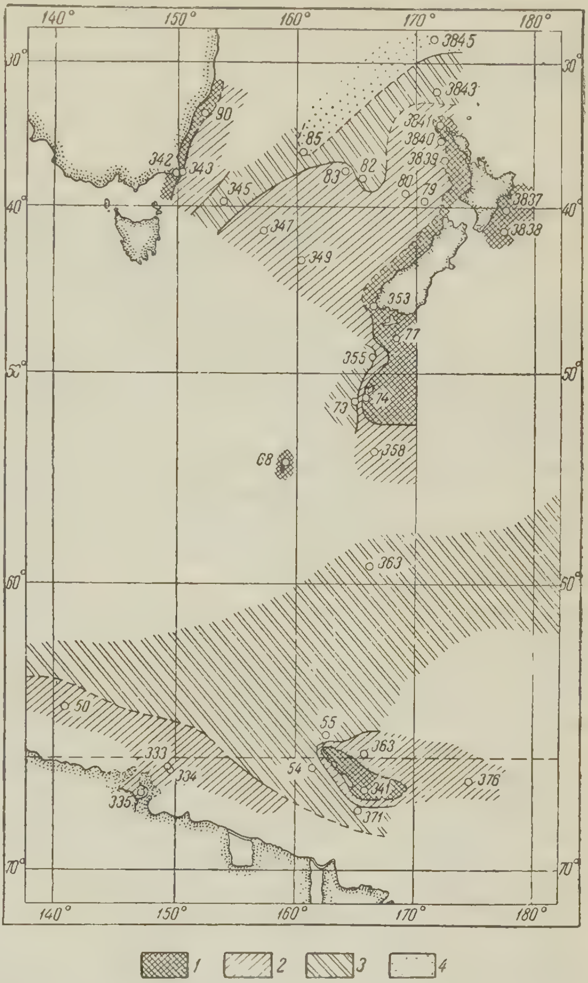


Рис. 1. Схематическая карта распределения биомассы бентоса (в граммах на 1 м^2) в Тасмановом море и в антарктических водах к югу от него. *1* — $>$ 10; *2* — 1 — 10; *3* — 0,1 — 1; *4* — $<$0,1; №№ 50—376 — станции «Оби», №№ 3837—3845 — станции «Витязя»

По мере удаления от обережий к центральной лубоководной части Тасанова моря биомасса беноса значительно уменьается. При этом сравниельно более высокими оказателями характериуется юго-восточная полоина моря, где даже на лубинах более 4000 м иомасса превышает 1 г/м^2 станции №№ 347, 349). олее резкое количественое обеднение донной фауы наблюдается в северной асти глубоководной котовины моря, где биомасса ентоса уже на глубинах коло 2000 м не превышает ,5 г/м^2 (станции №№ 82, 843), а на глубинах поядка 4000 м составляет енее 0,1 г/м^2 (№№ 85, 845).

На глубинах склона и биссали в связи с распротранением здесь мягких, реимущественно илистых, рунтов преобладающей руппой в бентосе становятся Polychaeta. Они сотавляют в Тасмановом оре на глубинах более 000 м в среднем 50% общей биомассы бентоса. Значительную роль грают на этих глубинах также Echinodermata (главным образом Ophiuoidea, меньше Echinoidea и Holothurioidea) 26 % по биомассе и мелкие rustacea (Amphipoda, Isopoda, Tanaidacea, Cumacea)) 13%. Характерна ля рассматриваемого района довольно частая встречаемость Sipunculoidea, оторые были найдены на 10 станциях.

Большой интерес представляет нахождение на ряде станций Pogonohora, ранее вообще неизвестных из новозеландских вод, но, по-видимому, редставляющих собой характерный элемент донной фауны этого района а глубинах более 1000 м. По данным А. В. Иванова (7), обработавшего материалы по этой группе, все найденные в новозеландских водах Pogonophora казались принадлежащими к нескольким новым видам одного рода — iboglinum. В Тасмановом море обнаружен S. vinculatum (станции №№ 3839, 840), у восточных побережий Северного острова Новой Зеландии

(№№ 3837, 3838) — S. variabilis, S. bogorovi, S. tenuis * и еще три новых вида к востоку от о. Окленд (№ 73) — Siboglinum sp.

Антарктические воды. В рассматриваемом секторе Антарктики было получено лишь 11 дночерпательных проб с глубин от 50 до 4800 м, в том числе 5 проб в районе о-вов Баллени (рис. 1).

Наиболее высокой оказалась биомасса бентоса на станциях, расположенных к востоку от о-вов Баллени. На станции № 341, наиболее близкой к этим островам, дночерпатель принес с глубины 512 м в основном различны Echinodermata (1 звезду, 2 офиур и 7 голотурий), составивших более 85% от общей биомассы бентоса, равной 42,2 г/м². На двух других станция (№№ 369 и 376) биомасса бентоса даже на глубинах около 3000 м также оказалась довольно значительной (5,5 и 7,9 г/м²).

На станциях к северу, западу и югу от о-вов Баллени биомасса бентос на глубинах несколько менее 3000 м оказалась очень невелика — окол 0,5 г/м². Как и следовало ожидать, еще ниже биомасса (0,24 г/м²) на глубин 4820 м в удаленном от берегов районе открытого океана (станция № 363).

Единичные пробы, взятые вблизи побережья Антарктиды (против Берег короля Георга V и Земли Адели) с глубин от 600 до 3000 м, дали показател биомассы бентоса от 1,2 до 4,0 г/м². Представляет интерес, что на трех и этих станций (№№ 333—335) в значительном количестве оказались довольн разнообразные моллюски (мелкие Bivalvia, Scaphopoda), обычно очень малочисленные в антарктических водах (1–3). Количество моллюсков по проба с этих станций было от 8 до 76 экз/м², а их роль в общей биомассе бентос составляла от 11 до 38%.

Суммируя изложенные данные, можно отметить, что в обследованных районах, как и в других районах Мирового океана, биомасса бентоса уменьшается по мере увеличения глубины и удаленности от побережий. Оба эти показателя отражают основной фактор, определяющий количественное обилие донной фауны — количество попадающих на дно питательных веществ.

Сравнение с данными по другим районам показывает, что прибрежны новозеландские воды очень сходны в отношении количественного обилия донной фауны с приуроченными к аналогичным широтам северного полушария прибрежными районами северо-западной части Тихого океана (5, 6). Как там, так и здесь биомасса бентоса в прибрежных мелководных районах обычно выражается величинами порядка сотен грамм на 1 м². Сходные показатели биомассы наблюдаются и на бóльших глубинах. Так например, на глубинах 1000—3000 м в пределах 100-мильной прибрежной зоны биомасса бентоса в среднем равна: в Беринговом море и у побережий Восточной Камчатки 23 и 24 г/м², у Курильских островов 11,4 г/м², у восточных берегов Японии 88 г/м², а у Северного острова Новой Зеландии характеризуется величиной того же порядка, 29 г/м². По-видимому, в сравниваемых районах как северного, так и южного полушария количественное обилие бентоса, в первую очередь, определяется близостью к побережьям и лишь в меньшей степени — глубиной, вследствие обильного сноса питательных веществ с берегов и мелководий в находящиеся вблизи берегов глубинные участки моря.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
17 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. М. Беляев, П. В. Ушаков, ДАН, **112**, № 1, 137 (1957). [2] Г. М. Беляев, П. В. Ушаков, Тр. Комплексн. антарктич. экспед. АН СССР, 187 (1958). [3] Г. М. Беляев, П. В. Ушаков, Тр. Комплексн. антарктич. экспед. АН СССР, 181 (1958). [4] А. В. Гусев, Ф. А. Пастернак, ДАН, **123**, № 5, 841 (1958). [5] Л. А. Зенкевич, Изв. АН СССР, сер. геогр., № 4, 26 (1956). [6] Л. А. Зенкевич, З. А. Филатова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **27**, 154 (1958). [7] А. В. Иванов, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **34** (в печати). [8] З. А. Филатова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **41** (в печати).

---

* Описания всех этих видов даются в сводке А. В. Иванова (Pogonophora. Фауна СССР, Изд. АН СССР — в печати).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Академик В. Н. СУКАЧЕВ, Р. Н. ГОРЛОВА, Е. П. МЕТЕЛЬЦЕВА
и А. К. НЕДОСЕЕВА

К ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА ЦЕНТРАЛЬНЫХ ОБЛАСТЕЙ РУССКОЙ РАВНИНЫ В ТЕЧЕНИЕ ГОЛОЦЕНА

В этой статье мы приведем результаты палеоботанического изучения отложений мергеля, частью туфа, имеющихся в долине р. Москвы по левому ее берегу, у поселка Мозжинка близ г. Звенигорода, и давно уже известных в литературе (¹). Здесь эти отложения образуют как бы террасу, прислоненную к отложениям более высокой террасы р. Москвы. Они подстилаются то песками, то суглинками с крупными валунами, представляющими, видимо, перемытую морену или флювиогляциальные отложения.

Поверхность этих туфо-мергелистых отложений до их разработки * над меженным уровнем реки примерно на 7—8 м, а над поймой на 6—7 м с подъемом по направлению к коренному берегу на 1,0—1,5 м, к пойме же эта терраса имеет крутой склон. Ее строение, начиная сверху, таково: 1. Почвенный слой мощностью около 25—30 см. 2. Белые, желтоватые или серые слоистые мергеля, местами плотные, туфовидные, с железистыми и изредка гумусированными слоями. В них нет ни гальки, ни валунов, а также заметных крупных растительных остатков; мощность 3,5—4 м. 3. Слоистая серо-коричневая песчанистая, сильно известковистая, внизу более железистая порода — также без валунов и заметных растительных остатков; мощность 1,0—1,1 м. 4. Такая же порода, но с большим количеством гумусированных, иногда торфянистых прослоек, в нижней части с остатками древесины; мощность около 0,5 м. 5. Почти черная, торфянистая порода с прослоями песка и большим количеством древесных и других растительных остатков. Книзу она становится более глинистой или песчанистой; мощность до 85—95 см.

Мощность этих слоев на протяжении вдоль обрыва террасы изменяется. В частности, 5-й слой достигает наибольшей мощности примерно посредине обрыва. Вверх по реке этот слой поднимается, переходя в погребенную почву. Вниз по реке он утончается. Слой подстилается плотной глинистой, местами песчанистой породой с валунами. Эта порода служит водоупорным горизонтом, и по ней струятся ныне обильные ключи. В то время как порода 1—4 слоев бурно вскипает от HCl, порода 5-го вскипает слабо, а местами и вовсе не вскипает. Спорово-пыльцевые анализы образцов этих отложений сделаны для четырех профилей, а также дополнительно для других пунктов, по преимуществу там, где имеется большая гумусированность. Для примера приведем данные одного наиболее полного профиля (табл. 1).

Из данных пыльцевых анализов можно сделать такие выводы: 1. Пыльцы и спор в собственно мергелях и туфах, даже там, где они значительно гумусированы, содержится, как правило, весьма мало. Число их увеличивается лишь в нижних слоях, носящих торфянистый или песчанистый и глинистый характер. 2. В нижней части этих отложений, в слоях торфа, гумуси-

---

* Так как эти отложения давно уже являются предметом эксплуатации, то их верхние слои в значительной части сняты. Но бывшая общая их мощность устанавливается по имеющимся останцам.

Таблица 1

Горизонты	Глубина, см	Pinus		Picea		Betula		Alnus		Salix		Tilia		Ulmus		Колич. пыльцы, %		Колич. пыльцы на 1 препар.		Колич. спор папоротн.	
		абс.	%	абс.	%	абс.	%	абс.	%	абс.	%	абс.	%	абс.	%	древ.	трав.	древ.	трав.	общ.	на 1 препар.
2	50	4	5	1	1	6	7	2	2	—	—	—	—	73*	85	98	12	12	1,5	—	—
	100	19	—	—	—	10	—	1	—	—	—	2	—	3	—	61	39	5	3	—	—
	150	21	—	—	—	19	—	1	—	—	—	2	—	5	—	69	31	5	3	—	—
	230	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	380	9	—	—	—	29	—	2	—	—	—	4	—	4	—	70	30	9	2	—	—
	420	10	—	—	—	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	63	37	4	2	1	0,2
	430	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,4	1	—	—
3	440	5	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48	41	—	—	—	—
	447	5	—	—	—	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54	5	4	3	—	—
	470	17	—	—	—	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	76	24	6	4	1	0,2
	490	4	—	1	—	20	—	—	—	1	—	1	—	—	—	75	23	5	2	—	—
	510	83	60	—	—	55	40	—	—	1	—	—	—	—	—	93	7	23	2	4	0,6
	530	58	56	—	—	44	43	—	—	1	—	—	—	—	—	88	12	26	4	3	0,6
	545	126	88	—	—	18	13	—	—	—	—	—	—	—	—	96	4	72	3	2	1
4	560	83	75	—	—	28	25	—	—	—	—	—	—	—	—	95	5	28	2	21	4
	568	188	93	—	—	15	7	—	—	—	—	—	—	—	—	98	2	135	3	79	39
	575	127	89	4	3	12	8	—	—	—	—	—	—	—	—	95	5	47	3	2	0,7
	580	112	77	7	5	25	17	—	—	—	—	—	—	—	—	97	3	96	3	10	5
5	605	99	89	9	8	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—	95	5	37	2	8	2,7
	620	17	49	16	46	2	6	—	—	—	—	—	—	—	—	90	10	7	1	—	—
	630	23	20	71	62	20	18	—	—	—	—	—	—	—	—	84	16	23	5	—	—
	645	8	3	4	2	240	95	—	—	—	—	—	—	—	—	95	5	252	13	—	—
	655	2	1			157	99	—	—	—	—	—	—	—	—	96	4	128	6	—	—
	663	1		1				—	—	—	—	—	—	—	—			0,2	0,1	—	—
	670	63	42	24	16	60	40	—	—	3	2	—	—	—	—	70	30	50	31	—	—

---

* Из этих 73 пыльцевых зерен 55 были отмечены кучкой в одном препарате 70 зерен.

Таблица 2

Горизонты	Глубина, см	Pinus		Picea		Betula		Alnus		Общее колич. пыльцы		Колич. пыльцы на 1 препар.		Колич. спор папоротн.	
		абс.	%	абс.	%	абс.	%	абс.	%	древ.	трав.	древ.	трав.	общ.	на 1 препар.
	232	78	75	1	1	25	24	—	—	104	2	12	0,7	452	151
3	247	38	—	1	—	—	—	—	—	39	1	20	0,5	310	155
	260	106	98	2	1,8	—	—	—	—	108	—	36	—	168	54
	265	100	73	34	25	2	1,5	1	0,7	137	2	68	1	30	15
4	280	126	87	17	12	1	1	—	—	144	1	24	0,2	4	0,7
	295	60	36	58	35	47	28	1	0,7	166	11	41	3	1	0,2
5	315	68	45	27	18	54	35	3	2	152	23	51	8	—	—
	340	33	20	9	50	126	75	—	—	166	19	84	[illegible]		

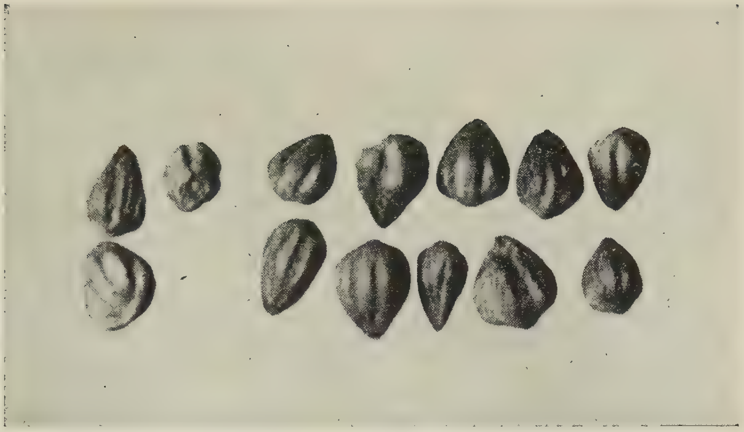


Рис. 1 Варьирование ископаемых косточек плодов Sparganium polyedrum Asch. et Gr

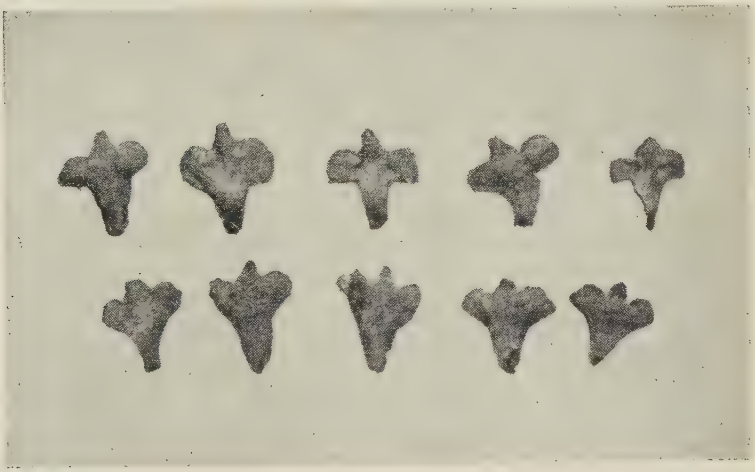


Рис. 2. Варьирование ископаемых прицветных чешуй у Betula verrucosa Ehrh. (верхний ряд) и B. pubescens Ehrh. (нижний ряд)

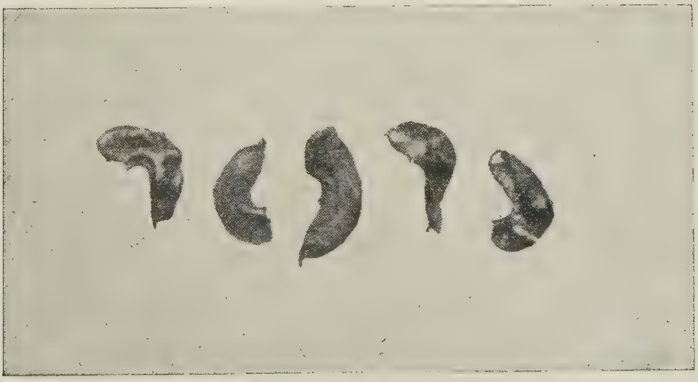


Рис. 3. Ископаемые плоды Filipendula ulmaria Max.

анного песка, супеси или глины содержится лишь пыльца березы, сосны
ели. Пыльца широколиственных пород отсутствует. В самых нижних
ях преобладает или встречается исключительно пыльца березы, а не-
лько выше замечается уже значительное количество пыльцы ели и сосны.
итывая, что ель дает относительно малое количество пыльцы и цветет
ежегодно, можно полагать, что в этот период в местных лесах участие
было большое. В этих слоях было встречено 3 пыльцевых зерна Ephedra.
слои образовались во время так называемой «нижней ели», или древнего
оцена М. И. Нейштадта (²). Однако этот период был непродолжительным.
гда откладывались 4-й горизонт и нижняя часть 3-го горизонта, леса
гались уже из сосны и березы. Это время отвечает бореальному периоду,
раннему голоцену М. И. Нейштадта. 3. В выше располагающихся 2-м
изонте и верхней части 3-го горизонта, как правило, встречается лишь
нь небольшое количество пыльцы сосны, ели, березы, липы, вяза, ольхи и
цины. Однако в некоторых слоях этих горизонтов без определенной за-
омерности наблюдаются скопления то той, то другой пыльцы. Например,
лижайшей к коренному берегу части этих отложений на глубине 160 см
ергеле были в трех препаратах обнаружены следующие количества зерен
льцы: сосны 53, ели 3, березы 63, ольхи 34 и липы 29. Ввиду того что во
горизонте и в верхней части 3-го горизонта встречаются, хотя и в не-
ьшом количестве, и широколиственные породы и ель, есть основание по-
гать, что эти слои отложились уже в более новое время. Так как на по-
хности мергелей образовался почвенный слой мощностью до 20—25 см,
ьма вероятно, что их отложение относится, в основном, ко вре-
ни атлантического и суббореального периодов, ко времени же позднего
оцена оно уже закончилось. 4. Во всех горизонтах пыльца травянистых
тений и кустарничков встречается в очень небольшом количестве.
астности, пыльца полыней попадается лишь в горизонте древнего голо-
а и то единично. Это говорит о существовании лесного ландшафта во
время отложения рассматриваемых слоев. Была отмечена в них
льца Compositae, Gramineae, Cyperaceae, Chenopodiaceae, Ericaceae,
не определенная. Единично встречающиеся споры принадлежат листо-
бельным мхам, сфагнам, Lycopodium clavatum L., L. annotinum L.
апоротникам. Последние представлены почти исключительно спорами,
дными со спорами Athyrium filix-femina Roth. Однако распределение
ор заслуживает особого рассмотрения. В приведенной выше пыльце-
диаграмме в слоях ниже 605 см, т. е. в слоях «нижней ели», споры этого
оротника и вообще папоротников отсутствуют. Напротив, этих спор
ого там, где встречается почти исключительно пыльца сосны и берез, т. е.
тложениях бореального периода. То же наблюдается и в других профилях,
ватывающих нижние слои этих отложений. Например, в другом профиле
бл. 2) мы также находим подтверждение этой закономерности. Наконец,
же отмечалось и в отложениях этого времени в нижних слоях торфяника,
санного ранее в одной из наших работ (³). Споры папоротников, на-
инающие споры Athyrium, как известно, могут принадлежать и другим
ам папоротников из групп Asplenieae и Aspidieae, утерявшим свою
льптурную экзину при обработке препаратов щелочами (⁴). Однако,
я по размерам, значительная часть этих спор, если не все, принадле-
т к Athyrium filix-femina (L.) Roth. Этот же папоротник, так же как и
ьшинство наших папоротников из названных групп, более свойствен
жным еловым лесам, чем сухим сосновым и сосново-березовым лесам.
имат же бореального времени (раннего голоцена) чаще всего характе-
уется как теплый и сухой (², ⁵⁻⁷, ⁹), хотя и было высказано мнение, что он
деляется на две фазы: первоначальную, сухую — более длительную,
онечную, влажную (⁸). С таким представлением о климате бореального
иода трудно вяжется большое участие папоротников в сосновых и бере-
ых лесах этого времени. Можно, конечно, допустить, что распростране-
папоротников, в частности Athyrium filix-femina, здесь имело лишь

локальный характер, будучи связано с очень пониженным местом. Н тогда возникает вопрос, почему же здесь не удержалась ель, господств вавшая в древнем голоцене, а также почему Athyrium filix-femina не пр израстал здесь ранее в еловых лесах. Ведь ныне этот папоротник идет н север далеко, заходя и в арктические районы. Поэтому вопрос о том, ка увязать чрезвычайно широкое распространение указанных папоротнико в лесах с господством в них в это время сосны и березы, остается пока откр тым. Нельзя не отметить также, что высказывавшееся ранее мнение, что в время «нижней ели», т. е. древнего голоцена (аллерода), в средних областя Русской равнины произрастали широколиственные породы, особенно по черкнутое в недавней работе А. Т. Артюшенко (10), данными пыльцевых ан лизов рассматриваемых отложений не подтверждается.

В нижних слоях хорошо сохранились раковины молюсков. Отсюда опр делены *: Carychium minimum Müll. (4)**, Cochlicopa sp. (5б, 5в), Euconul fulvus (Müll.) (5а), Goniodiscus ruderatus (Stud.) (4,5в), Pisidium henslowanu Shep. (5в), Punctum pygmaeum (Drap.) (5а, 5б и 5в), Pupilla muscorum (L (5а), Retinella hammonis (Schröm.) (5б), Succinea putris (L.) (4), Vallonia costa (Müll.) (5б, 5в), V. pulchella (Müll.) (4, 5а, 5б), Vertigo modesta (Say.) (5а Zonitoides nitidus (Müll.) (4). Таким образом, названные моллюски найден в слоях, датируемых древним голоценом («нижней елью») и частично самых нижних слоях бореального времени. Названные виды, будучи палеар ктическими, в настоящее время широко распространены на Русской равнин

В 5-м горизонте встречается много древесины ели и ивы. Кроме того, и этих слоев выделено много чешуй и обескрыленных плодиков бородавч той и пушистой берез, плодиков Filipendula ulmaria Max. и Sparganiu ramosum Huds. Остатков плодов последнего растения много и они значител но варьируют по форме. Об этом и близких к нему видах Юзепчук (1 писал, что эта группа видов изучена далеко не достаточно. Косточк собранных здесь плодов очень хорошо сохранились и принадлежат, вид мо, к дробному виду Sparganium polyedrum Asch. et Gr., но нескольк отличаются от современных косточек плодов этого вида. Более точное опр деление этих ископаемых косточек возможно лишь при монографическо обработке этой группы p. Sparganium.

Общий вывод исследования тот, что отложение мергелей начало в конце древнего голоцена и, видимо, закончилось к началу позднего гол цена. Однако для окончательного решения вопроса о характере растител ности, а также гидролого-климатических условий древнего и раннего гол цена требуются дальнейшие исследования.

Лаборатория лесоведения
Академии наук СССР

Поступило
20 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. М. Даншин, Геологическое строение и полезные ископаемые Москвы и окрестностей, М., 1947, стр. 35, 97. [2] М. И. Нейштадт, История лесов и палеоге графия СССР в голоцене, М., 1957. [3] В. Н. Сукачев и др., ДАН, **125**, № 2 (1959 [4] H. Goodwin, The History of British Flora, 1956. [5] Д. А. Герасимов, Почв ведение, № 2 (1936). [6] В. П Гричук, Сов. бот., № 2 (1943). [7] В. П. Гричу Вопросы географии, 24 (1951). [8] Л. С. Козловская, Тр. Лаборатории сапро отлож., в. 7 (1959). [9] Н. В. Кордэ, Там же, стр.5, 58. [10] А. Т. Артюшенк Бот. журн., **44**, № 6 (1959). [11] В. С. Юзепчук, Флора СССР, **1**, 1934, стр. 219.

---

* Раковины любезно определили: Л. С. Козловская — пресноводных и Я. И. Стар богатов — наземных моллюсков. За это авторы приносят им глубокую благодарность.

** Цифры после названия моллюсков указывают на горизонт, в котором найдены р ковины. 5а соответствует верхней, 5б — средней и 5в — нижней части 5-го горизонта.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ГИСТОЛОГИЯ

М. В. ШОРНИКОВА

ГИСТОХИМИЯ ГИСТИДИНА В ГЛАДКИХ МЫШЦАХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ И ПОЗВОНОЧНЫХ ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 13 VIII 1959)

В настоящее время гистохимия, изучающая химический состав клеток тканей, качественные и количественные изменения в процессе обмена ществ определенных микроструктур, становится в значительной степени стохимией функциональной.

Гистохимия гладкой мускулатуры, и особенно функциональная, практи- ски почти не исследована. Особенно это относится к изучению аминокислот- го состава гладких мышц.

По данным Струве (8) и Гребенщиковой (2), гладкие мышцы тонкой киш- , крупных кровеносных сосудов дают слабые реакции на аргинин и стидин по отношению к соматической и сердечной. В момент сокраще- я гладких мышц происходит перераспределение белковых компонентов, состав которых входят аргинин и гистидин.

Целью настоящего исследования было изучить содержание и рас- еделение гистидина в микроструктурах гладкой мышечной ткани в разных ганах у беспозвоночных и позвоночных животных, а также проследить менения в распределении и концентрации гистидина в процессе сокраще- я гладких мышечных клеток.

Для гистохимического обнаружения гистидина использовалась диазо- акция Паули в модификации Брунсвика (10). Материалом служили глад- е мышцы аскариды (Parascaris equorum), медицинской пиявки (Hirudo edicinalis), дождевого червя (Lumbricus terrestris), беззубки (Anodonta), ноградной улитки (Helix pomatia), лягушки (Rana ridibunda), ящерицы acerta agilis) и белой крысы.

У беспозвоночных животных рассматривалась гладкая мускулатура жно-мускульного мешка, средней кишки, спинных и боковых кровенос- х сосудов (черви); мускулатура ноги и аддуктора (беззубка); гладкие скульные клетки ноги, глоточного ретрактора, средней кишки и аорты иноградная улитка). У позвоночных животных изучались гладкие мышцы енадцатиперстной кишки, аорты и мочевого пузыря.

В связи с тем, что локализация гистидина в гладких мышцах позвоноч- х животных была достаточно подробно описана ранее (2, 8), мы ограничим- детальным описанием содержания и распределения гистидина в гладких шцах беспозвоночных животных. Наблюдения показали следующее.

В мышечных клетках аскариды (рис. 1 *а*) гистидин локализуется пре- ущественно в миофибриллах, широкие пластинки которых дают интенсив- ю реакцию. Наблюдается неравномерная реакция в миофибриллах раз- х клеток, что связано с различным физиологическим состоянием этих еток. В сокращенных клетках реакция в миофибриллах интенсивнее. акция в кариоплазме ядра гомогенная и средняя по интенсивности, тогда к оболочка ядра окрашена несколько ярче. Ядрышко содержит больше стидина, чем кариоплазма. В зернистой саркоплазме реакция умеренная.

Гладкие мышцы различных органов пиявки (рис. 1 *б*) содержат гистидин, авным образом в миофибриллах и межфибриллярной цитоплазме. В со-

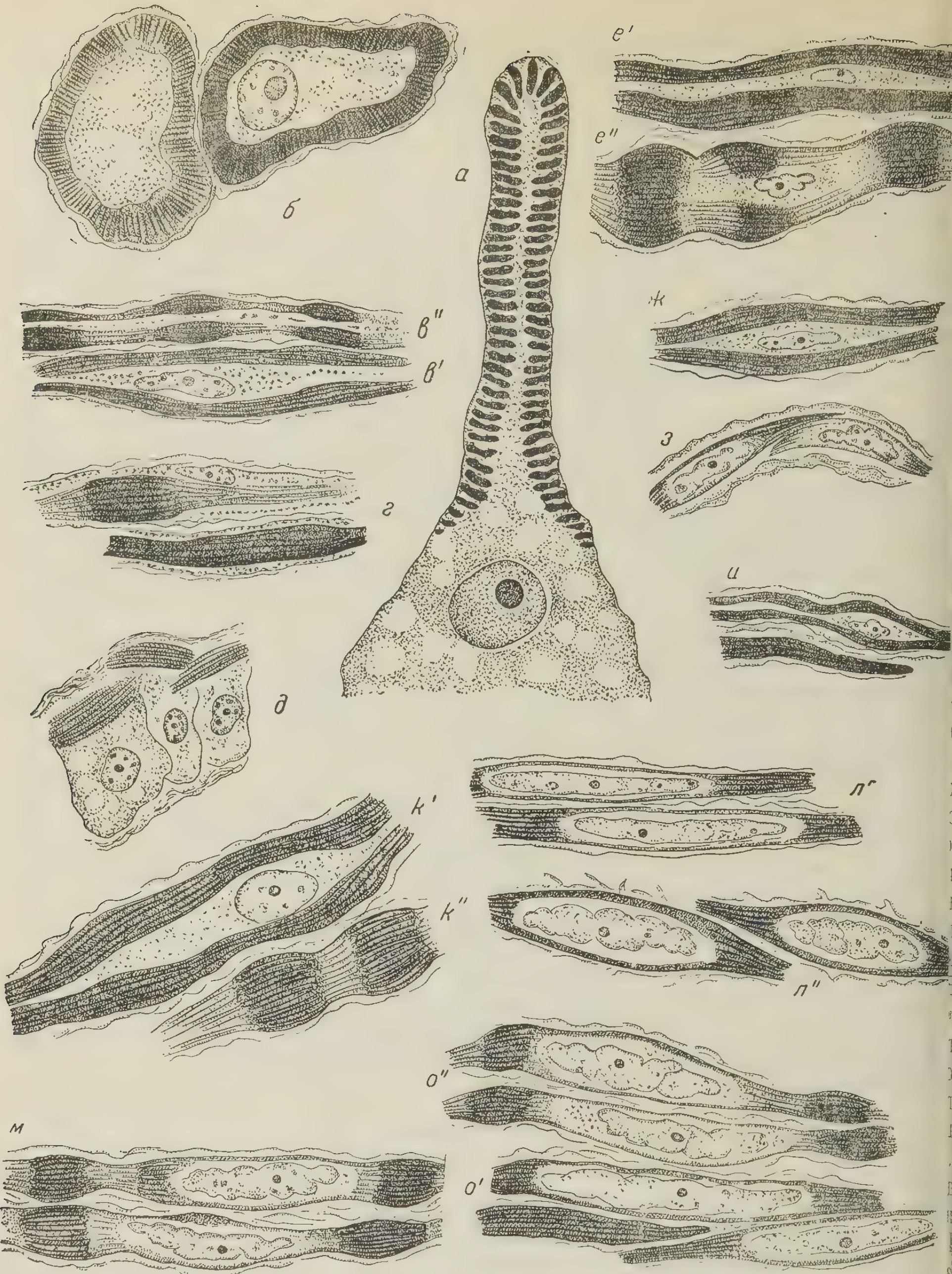


Рис. 1. Реакция на гистидин в гладкой мускулатуре беспозвоночных и позвоночных животных.

а — сократимая и трофическая части мышечной клетки кожно-мускульного мешка аскариды (поперечный срез); *б* — мышечные клетки продольной мускулатуры тела пиявки (поперечный срез); *в* — несокращенная (*в'*) и сокращенная (*в''*) мышечные клетки кольцевой мускулатуры кожно-мускульного мешка дождевого червя; *г* — мышечные клетки кольцевой мускулатуры средней кишки дождевого червя; *д* — мышечные клетки спинного кровеносного сосуда дождевого червя; *е* — несокращенная (*е'*) и сокращенная (*е''*) мышечные клетки глоточного ретрактора виноградной улитки; *ж* — мышечные клетки кольцевой мускулатуры средней кишки виноградной улитки; *з* — мышечные клетки стенки аорты виноградной улитки; *и* — мышечные клетки ноги виноградной улитки; *к* — несокращенная (*к'*) и сокращенния (*к''*) мышечные клетки аддуктора анодонты; *л* — несокращенные (*л'*) и сокращенные (*л''*) мышечные клетки стенки мочевого пузыря лягушки; *м* — сокращенные мышечные клетки кольцевой мускулатуры двенадцатиперстной кишки лягушки; *н* — мышечные клетки стенки аорты крысы; *о* — несокращенные (*о'*) и сокращенные (*о''*) мышечные клетки кольцевой мускулатуры двенадцатиперстной кишки крысы; *п* — мышечные клетки стенки мочевого пузыря крысы

щенных клетках миофибриллы не видны, так как они сливаются с очень
енсивно окрашенной в результате реакции межфибриллярной цитоплаз-
. При сокращении клеток наблюдается неравномерная реакция в меж-
бриллярной цитоплазме и в миофибриллах. Глыбки и зерна хроматина
дре дают среднюю реакцию. Ядрышко содержит несколько больше
тидина. Невысоко содержание гистидина и в саркоплазме, занимаю-
й центральную часть клеток.

У дождевого червя (рис. 1 *в* — *д*) наибольшая концентрация гистидина
аружена в миофибриллах и межфибриллярной цитоплазме, а ядро,
ышко и саркоплазма содержат его сравнительно немного. В волнах и
ах сокращения наблюдается резкая реакция в межфибриллярной ци-
лазме, на фоне которой миофибриллы заметны слабо. Между узлами
ращения реакция ослабляется (рис. 1 *в*). Наибольшее содержание
тидина следует отметить в мышечных клетках продольной мускулатуры
а и средней кишки (рис. 1 *г*), в то время как в кольцевой мускулатуре
а и в мышечных клетках стенки кровеносных сосудов концентрация
тидина заметно ниже (рис. 1 *в*, *д*).

Локализация гистидина в мышечных клетках моллюсков (анодонты и
ноградной улитки — рис. 1 *е* — *к*) сходна с локализацией этой амино-
лоты у червей. Преимущественно гистидин содержится в миофибриллах
ежфибриллярной цитоплазме. В виде мелких или крупных глыбок и зе-
гистидин обнаруживается также и в ядре, но в значительно меньшей
центрации, чем в сократимых структурах. Ядрышко дает сравнительно
енсивную реакцию. В зернистой саркоплазме реакция средняя. При
ращении мышечных клеток значительно увеличивается концентрация
тидина в межфибриллярной цитоплазме. Между волнами сокращения
кция заметно ослабляется (рис. 1 *к''*, *е''*). Содержание гистидина неоди-
ково в мышцах различных органов моллюсков. Так, в мышцах ноги у этих
вотных гистидина меньше, чем в мышцах аддуктора анодонты или гло-
ного ретрактора у виноградной улитки; реакция на гистидин слабее
мышце аорты виноградной улитки в сравнении с мышечными клетками
шки. Видимо, это связано с различной функциональной нагрузкой
шц.

В целом для гладкой мускулатуры беспозвоночных животных типично
что гистидин локализуется преимущественно в сократимых структурах
етки (миофибриллах и межфибриллярной цитоплазме). Ядро и саркоплаз-
содержат значительно меньше гистидина. При сокращении мышечных
еток усиливается реакция в узлах и волнах сокращения, где наибольшая
нцентрация наблюдается в межфибриллярной цитоплазме и в миофибрил-
х, в то время как между узлами сокращения реакция ослабляется. Для
адких мышц позвоночных характерны те же закономерности в локали-
ции гистидина, что и в мышечных клетках беспозвоночных животных.

Изученные гладкие мышцы позвоночных (лягушки, ящерицы, крысы)
аты гистидином (рис. 1 *л* — *п*). Аминокислота распределяется во всех
кроструктурных элементах протоплазмы мышечных клеток. Особенно
аты гистидином сократимые структуры. Хроматин и оболочка
ра дают среднюю по интенсивности реакцию, а ядрышко содержит не-
олько больше гистидина, чем кариоплазма. При сокращении мышечных
еток происходит смещение гистидина с преимущественной его локализа-
ей в узлах и волнах сокращения (рис. 1 *л''*, *м*, *о''*). В ядрах сокращенных
еток нередко видна спиральная нить, которую следует рассматривать
оболочку ядра, изогнутую в виде спирали при деформации ядра в ре-
льтате сокращения клетки. Наибольшей интенсивностью характеризует-
реакция на гистидин в мышечных клетках мочевого пузыря у лягушки,
ерицы и крысы (рис. 1 *л*, *п*), наименьшей — мышечные клетки аорты
с. 1 *н*). Соединительнотканные клетки и волоконца, оплетающие
адкие мышечные клетки и образующие с последними единый функцио-
льный комплекс, дают очень слабую реакцию на гистидин.

Из биохимических исследований известно, что гистидин входит в сост
актомиозина ([4],[9]) — сократимого белка, из которого построены миофибри
лы поперечнополосатых мышц ([7],[12–14]). В настоящее время доказано, ч
между актомиозином гладких, сердечных и соматических мышц различи
носят количественный характер ([5]). Обнаруживаемый гистохимически
миофибриллах гладких мышц беспозвоночных и позвоночных животн
гистидин, видимо, входит в состав актомиозина, из которого построены,
данным электронной микроскопии ([11]), миофибриллы гладких мышц. В ря
цитофизиологических работ ([15–17]), посвященных изучению гладкой му
кульной клетки беспозвоночных и позвоночных животных, Г. И. Роски
показал, что межфибриллярная цитоплазма (киноплазма) этих мускульн
клеток обладает сократимыми свойствами. Обнаруженный нами гистиди
межфибриллярной цитоплазмы, по-видимому, связан с особым сократимы
белком, биохимические свойства которого еще не изучены, но с
ществование которого предполагает Иванов ([3]). Гистохимически нам
также показано, что при сокращении гладких мышц разных органо
у беспозвоночных и позвоночных животных происходит увеличение конце
трации гистидина в узлах и волнах сокращения, в то время как в участка
цитоплазмы между ними реакция ослабляется. Объяснить это явление одни
лишь уплотнением макромолекул цитоплазмы в результате укорочени
и утолщения клетки при сокращении не представляется возможным, так ка
в этом случае появлялось бы равномерное усиление реакции вдоль все
клетки. В данном случае при сокращении гладкой мускульной клетк
очевидно происходит перераспределение сократимых белков, подобно инве
сии темных и светлых дисков в миофибриллах сокращенных соматически
мышечных волокон в результате миграции актина и миозина ([1],[6], [12], [14]

Содержание гистидина в гладких мышечных клетках разных органо
у одного и того же животного колеблется. В то же время в гладких мышца
аналогичных органов, но у животных различных систематических груп
содержание гистидина относительно одинаково.

Указанные особенности определяются характером обмена веществ в эти
мышцах, что, в свою очередь, связано с их функциональными различиями

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. П. Гилев, Усп. совр. биол., **11**, 97 (1956). [2] В. И. Гребенщиков
Диссертация, М., 1951. [3] И. И. Иванов, Химическая динамика мышц и подвижн
клеток, М., 1950. [4] И. И. Иванов, Е. Н. Асмолова, Биохимия, **15**, 201, (195
[5] И. И. Иванов, Е. Г. Киселева, ДАН, **60**, 81 (1948). [6] Н. В. Самосудов
Биофизика, **2**, 35 (1957). [7] А. Сент-Джиордьи, О мышечной деятельност
М., 1947. [8] М. Е. Струве, Диссертация, М., 1955. [9] А. Л. Ярославцев, Т
Военно-морской акад. РККА им. С. М. Кирова, **22**, 1940. [10] H. Brunswick, Zs. Physio
Chem., **127**, 268 (1923). [11] F. Guba, G. Hajossi-Kepek, Electron microsco
Proceed-, Stockholm Confer., 1956. [12] A. F. Huxkey, R. Nidergerke, Natur
173, 971 (1954). [13] S. Perry, Physiol. Rev., **36**, 1 (1956). [14] N. N. Drape
A. J. Hodge, Austral. J. Exp. Biol., **27**, 465 (1949). [15] G. Roskin, Zs. Zellforsch
24, 585 (1936). [16] Г. И. Роскин, Бюл. экспер. биол. и мед., **4**, 152 (1937
[17] Г. И. Роскин, Уч. зап. Московск. унив., **13**, 227 (1937).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

БИОФИЗИКА

Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД

К ВОПРОСУ О «ЗАМЕНИТЕЛЯХ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ»

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 31 VIII 1959)

Олфрей и Мирский (1) исследовали изолированные ядра клеток, подверг-
тые действию дезоксирибонуклеазы. При этом распадалось до 74% дез-
ирибонуклеиновой кислоты (ДНК), в результате чего ядра теряли боль-
ю часть своей способности включать аминокислоты в белки и пуриновые
иримидиновые основания — в ядерную рибонуклеиновую кислоту (РНК).
оме того, сильно падала способность ядер синтезировать аденозинтри-
форную кислоту. Добавление ДНК к ядрам, обработанным дезоксири-
уклеазой, восстанавливало их активность. Олфрей и Мирский обнару-
ли также, что этот эффект является специфи-
ким свойством ДНК. Восстановление биохи-
ческой активности ядер наблюдалось при добав-
нии ДНК, денатурированной нагреванием, и
же некоторых высокомолекулярных полиэлект-
итов, например гепарина (мукополисахарид,
остав которого входят глюкозамин, глюкуро-
вая кислота и эфирно связанная серная кислота,
л. вес 17 000). В то же время низкомолекуляр-
е остатки РНК и ДНК, моно- и динуклеотиды,
бодные пуриновые и пиримидиновые основания
зались неактивными.

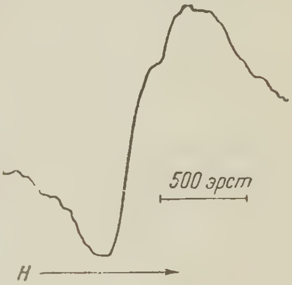


Рис. 1

В работе (2) обнаружены аномальные магнит-
е свойства нуклеиновых кислот и их компле-
ов с белками. Нуклеиновые кислоты, и особенно их комплексы с бел-
ми, дают широкие асимметричные линии электронного парамагнитного
онанса (э. п. р.) весьма большой интегральной интенсивности и часто с
лощением в нулевом внешнем магнитном поле.

На основании этих исследований, а также данных по протонному магнит-
му резонансу воды в концентрированных растворах и гелях ДНК (3)
жно было прийти к выводу о том, что молекулы указанных биополимеров
дают собственные анизотропные магнитные поля.

Аналогичные явления были обнаружены для модельных высокополимер-
х соединений ряда полиаминохинона, имеющих большое количество
мов азота и полярных групп в главной цепи полимера (4).

Представляло интерес выяснить, не обладают ли исследованные Олфре-
и Мирским соединения, способные заменять ДНК в ряде биохимических
оцессов, такими же аномальными и неожиданными магнитными свойст-
ми. Для этой цели был снят спектр э. п. р. сухого порошка чистого гепарина.

Полученный спектр приведен на рис. 1. Спектр представляет собой широ-
ю интенсивную асимметричную линию с расстоянием между точками мак-
мального наклона около 500 эрст и. g-фактором центра сигнала 2,2. Кри-
я очень похожа на соответствующую кривую э. п.р. нативной ДНК.
имметрия линии и ее ширина свидетельствуют об анизотропии g-фактора.

Интегральная интенсивность сигнала соответствует сигналу парамагн тика, содержащего $\sim 10^{20}$ неспаренных электронов на грамм.

Обнаруженный эффект свидетельствует о наличии в молекуле гепари облака сильно взаимодействующих неспаренных электронов. Можно пре положить, что это облако обусловливает каталитические свойства, отмече ные в работе (¹). Для окончательного выяснения этого вопроса требуют дальнейшие исследования.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
27 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] V. G. Allfrey, A. E. Mirsky, Proceed. Nation. Acad. Sci. USA, 44, 9 (1958). [2] Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон, Шэн Пэй-гэн ДАН, 124, 1144 (1959). [3] A. A. Bother-By, E. A. Balazs, J. Gergel IV Internat. congress of Biochem., Wien, 1—6 sept. 1958, rep. № 3—18. [4] Л. А. Бл менфельд, А. А. Берлин и др., Высокомолекулярные соединения, № 9 (1959

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

БИОФИЗИКА

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕДУПЛИКАЦИИ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(*Представлено академиком И. В. Обреимовым 17 IX 1959*)

Конвариантная редупликация хромосом в процессе митоза предопределе- очевидно, соответствующими изменениями в состоянии вещества хромо- и цитоплазмы на молекулярном уровне. Основным генетически функцио- льным веществом хромосомы является дезоксирибонуклеиновая кислота НК). Как известно (1), молекулы ДНК в нативном состоянии имеют уктуру двойных спиралей — две цепи ДНК навиты на общую ось и тистые основания нуклеотидов первой и второй цепи соединены попарно ородными связями. При денатурации нуклеиновых кислот и синтетиче- их полинуклеотидов происходит разделение цепей и переход регулярной ральной структуры в структуру беспорядочного клубка. Резкие переходы раль — клубок у полипептидов и полинуклеотидов были открыты и ально изучены Доти и сотр. (см. обзоры (^{2},^{3})). В последнее время появи- сь несколько работ, посвященных статистической теории таких переходов азделения двойной спирали ДНК без ее редупликации ($^{4-8}$). При редупли- ции разделение первоначальной двойной спирали ДНК сопровождается никновением двух новых цепей из материала цитоплазмы (свободных клеотидов), и процесс завершается, когда вместо одной двойной спирали азуются две, тождественные первоначальной. Эта тождественность еделяется однозначностью попарного соединения индивидуальных ну- еотидов водородными связями. Очевидно, что процесс редупликации может ть предметом статистико-термодинамического рассмотрения. При возник- вении двух спиралей из первоначальной спирали и свободных нуклеоти- в должно происходить уменьшение внутренней энергии и уменьшение тропии. Статистическая теория должна дать условия взаимной компенса- и этих изменений и тем самым условия редупликации, рассматриваемой к термодинамический переход.

Будем исходить из следующей модели. Первоначальная двойная спираль НК состоит из двух цепей по N нуклеотидов в каждой. В окружающем кнутом пространстве содержится M нуклеотидов и $n - M$ молекул рас- рителя (воды). Обозначим энергию связи нуклеотида в цепи — ε_1 и ргию водородной связи, соединяющей два нуклеотида в двойной спирали, — Ограничимся рассмотрением разрыва водородной связи на концах цепи, как следует предположить, что присоединение новых нуклеотидов оисходит именно на свободных концах. Без ограничения общности счита- что спирали разделяются на одном конце. Тогда в момент редупликации еются $2(N - r)$ звеньев каждой цепи, соединенных попарно водород- ми связями, и $2r$ звеньев разделившихся цепей, к которым присоединя- сь $2l$ новых нуклеотидов. В цитоплазме осталось $M - 2l$ нуклеотидов. дем считать, что присоединение новых нуклеотидов происходит коопера- но — каждые два нуклеотида, оказавшиеся в результате присоединения соседних местах, соединяются друг с другом (полимеризуются) с выигры- м энергии ε_1. Истинный механизм поликонденсации нуклеотидов нас здесь не интересует, но вероятно, что она действительно осуществляет в результате локального повышения концентрации путем отщепления орт фосфата от нуклеотиддифосфата под действием ферментов (9).

Статистическая сумма описанной системы может быть представле в форме

$$Q = \sum_{r=1}^{N}\sum_{m} Q_1 Q_2 Q_3 Q_4,$$

где

$$Q_1 = q^{2(N-r)} \exp \frac{2(N-r)\left(\varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_2}{2}\right)}{kT}$$

относится к $2(N-r)$ звеньям связанных цепей;

$$Q_2 = q^{2r} \exp \frac{2r\varepsilon_1}{kT}$$

относится к $2r$ звеньям свободных цепей;

$$Q_3 = q^{2l} \exp\left(-\frac{2\sum_{j=1}^{r} V_{j,\,j+1}}{kT}\right)$$

относится к $2l$ вновь присоединенных нуклеотидов:

$$Q_4 = q'^{M-2l}\frac{n!}{(M-2l)!\,(n-M+2l)!} \simeq q'^{M-2l}\exp(F-2lG)$$

относится к свободным нуклеотидам в растворе, общее число молекул котором равно n. Для простоты мы положили внутренние статистиче кие суммы q нуклеотидов, присоединенных любым образом, одинаковыми Это предположение не может повлиять на результаты расчета.

Потенциал $V_{j,\,j+1}$ имеет вид

$$V_{j,j+1} = -{}^1/_4\,(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(1+\sigma_j)(1+\sigma_{j+1}) - {}^1/_4\,\varepsilon_2\,(1-\sigma_j\sigma_{j+1}),$$

где σ_j — величина, равная $+1$, если новый нуклеотид присоединен, равная -1, если он не присоединен на j-м месте свободной части цепи Соответственно

$$l = \frac{r}{2} + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{r}\sigma_j.$$

Величины F и G в выражении (5) имеют значения (в приближени Стирлинга и при условии $n \gg M$)

$$F \simeq n' + M \ln\frac{n'}{n}, \qquad G \simeq \ln\frac{n'}{n},$$

где $n' = M - 2\bar{l}$. Мы заменяем в этих выражениях l на некоторую ко станту $\bar{l}$. Это приближение также не влияет на результат.

Окончательное выражение статистической суммы

$$Q = e^{C}\sum_{r=1}^{N} e^{Dr} I^{r},$$

де

$$I^r = \sum_m \exp\left(A \sum_{j=1}^{r} \sigma_j\right) \exp\left(B \sum_{j=1}^{r} \sigma_j \sigma_{j+1}\right) =$$

$$= \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \sum_{\sigma_2 = \pm 1} \ldots \sum_{\sigma_r = \pm 1} \exp\left(A \sum_{j=1}^{r} \sigma_j\right) \exp\left(B \sum_{j=1}^{r} \sigma_j \sigma_{j+1}\right), \tag{9}$$

$$A = \ln \frac{n'q}{nq'} + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}, \quad B = \frac{\varepsilon_1}{kT},$$

$$C = 2N \ln q + M \ln q' + n' + M \ln \frac{n'}{n} + \frac{N}{kT}(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \qquad D = \ln \frac{n'q}{nq'} + \frac{\varepsilon_1}{2kT}.$$

Выражение I в точности совпадает со статистической суммой для днoмерной модели ферромагнетика в магнитном поле, предложенной зингом (см. (10, 11)). Аналитическое ыражение I^r.

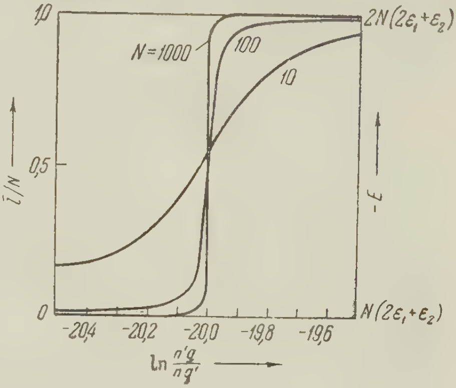


Рис. 1

$$^r = [e^B \operatorname{ch} A + (e^{2B} \operatorname{sh}^2 A + e^{-2B})^{1/2}]^r, \tag{10}$$

мы получаем

$$Q = e^C \frac{e^{D(N+1)} I^{N+1} - e^D I}{e^D I - 1}. \tag{11}$$

Легко видеть, что при $B \gg 1$ $\cong e^{A+B}$. Вычислим сренее число рисоединенных нуклеотидов $2\bar{l}$. Имем при данном r

$$l = \frac{r}{2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{r} \sigma_j = \frac{r}{2} + \frac{r}{2} \frac{\partial \ln I}{\partial A} \tag{12}$$

при $B \gg 1$

$$l = r. \tag{13}$$

Следовательно,

$$\bar{l} = \frac{\sum_{r=1}^{N} r e^{Dr} I^r}{\sum_{r=1}^{N} e^{Dr} I^r} = \frac{\partial \ln Q}{\partial A} = \frac{N e^{a(N+2)} - (N+1) e^{a(N+1)} + e^a}{e^{a(N+2)} - e^{a(N+1)} - e^{2a} + e^a}, \tag{14}$$

де $a = A + B + D$. Если $a \gg 1$, то $\bar{l} = N$; если $a < 0$, то $\bar{l} = 1$. Полоким для примера $\varepsilon_1 = 10$ ккал/моль, $\varepsilon_2 = 4$ ккал/моль (здесь важны олько порядки величин). При этих значениях резкий переход от $\bar{l} = 1$ $\bar{l} = N$ происходит при значении $\ln \frac{n'q}{nq'} = -20$. Переход тем более езок, чем больше N (рис. 1). Таким образом, условием редупликаии является изменение отношения n'/n, т. е. концентрации свободных уклеотидов в цитоплазме. Примечательно, что переход происходит при алой концентрации нуклеотидов. Легко видеть, что при переходе нергия системы меняется от значения

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = E_1 = -N(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$$

о значения

$$E_2 = -2N(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2).$$

Высокомолекулярность ДНК является необходимым условием редупликации. Очевидно, что статистический анализ вообще был бы неприменим к низкомолекулярной системе (12).

Таким образом, рассмотрение простой модели позволяет считать редупликацию ДНК термодинамическим переходом. Естественно, что в дальнейшем модель должна быть уточнена в соответствии с известными биохимическими особенностями процесса. Это уточнение, однако, не может изменить общих выводов. Отметим, что кооперативность процесса необходима для редупликации. Мы ограничились рассмотрением энергетической кооперативности. Учет и энтропийной кооперативности, подобный проведенному в работах (4-8), должен привести к аналогичному результату.

Следует подчеркнуть, что любые биологические процессы, связанные с переходами из неупорядоченных состояний вещества в упорядоченные, должны иметь кооперативный характер. Изложенные представления могут быть, вероятно, использованы, в частности, для статистико-термодинамического анализа биосинтеза белка на соответствующей матрице.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
6 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. D. Watson, F. H. C. Crick, Nature, **171**, 737, 964 (1953); F. H. C. Crick Sci. Am., Oct., **54** (1954). [2] P. Doty, Coll. Czehoslov. Chem. Commun., Special Issue 22, 5 (1957). [3] М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959, § 33. [4] B. H. Zimm, J. K. Bragg, J. Chem. Phys., **28**, 1246 (1958). [5] J. H. Gibbs, E. A. Di Marzio, J. Chem. Phys., **30** 271 (1959). [6] S. Rice, A. Wada, E. P. Geiduschek, Disc. Farad. Soc., № 25 130 (1958). [7] S. Rice, A. Wada, J. Chem. Phys., **29**, 233 (1958). [8] H. N. V. Temperley, Trans. Farad. Soc., **55**, 515 (1959). [9] M. Grünberg-Manago, P. Ortiz, S. Ochoa, Biochim. et Biophys. Acta, **20**, 169 (1956). [10] G. Newell, E. Montroll, Rev. Mod. Phys., **25**, 353 (1953). [11] Ю. Б. Румер, Усп. физ. наук, **53**, 245 (1954). [12] М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

БИОФИЗИКА

Ф. А. ГУРЕВИЧ, М. С. ЛЕВИНСОН и Г. С. КОМОЛОВА

ДЕЙСТВИЕ ОЗВУЧЕННОЙ ВОДЫ НА НЕКОТОРЫЕ ЖИВОТНЫЕ И РАСТИТЕЛЬНЫЕ ОРГАНИЗМЫ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 20 VII 1959)

В настоящее время имеется большое количество данных ([1], [3], [4]), указывающих на то, что ультразвуковые колебания оказывают сильное влияние на структуру протоплазмы, процессы обмена веществ, рост и развитие организма. Имеются попытки использовать ультраакустику для целенаправленного изменения наследственности организмов. Однако наши знания о механизме действия ультразвука на биологические объекты пока еще недостаточны. При озвучивании организм подвергается одновременному влиянию механических и температурных факторов и кавитационных процессов, способствующих образованию электрических зарядов внутри жидкостей. Последние могут ионизировать молекулы или атомы жидкости и вызывать химические реакции, изменяющие состав живого организма и окружающей его среды. Чтобы выделить один из действующих факторов, а именно изменение химизма внешней среды, мы испытали действие озвученной воды на различные виды животных и растений.

Для опытов мы брали воду из р. Енисея. Озвучивание воды производилось в открытом цилиндрическом сосуде из шотовского стекла на пьезокварцевом ультразвуковом генераторе при частоте 300 кгц и интенсивности вт на 1 см^2 излучающей поверхности. Вода озвучивалась в течение 25 час. охлаждалась холодильным устройством.

Объектом исследования служили растения спирогира и элодея, различные виды инфузорий, стебельчатая гидра, низшие рачки, насекомые и их личинки, водяные паучки, моллюски и дождевые черви.

Опыты ставились по следующей методике: в одни стеклянные стаканы наливалась озвученная, в другие неозвученная вода и затем туда помещались указанные выше организмы.

При опытах с микроскопическими объектами (дафнии, гидры, инфузории и т. п.) на предметное стекло наносили две капли жидкости с культурой этих организмов; в одну каплю добавляли равную по величине каплю озвученной, в другую — каплю природной енисейской воды и наблюдения за поведением животных вели с помощью микроскопа.

Критерием чувствительности служило время с момента воздействия на животных озвученной водой до момента их гибели.

Как показали анализы, в результате длительного озвучивания енисейской воды в ней происходило образование перекиси водорода, азотистой и азотной кислот и, возможно, некоторые другие, не учтенные нами вещества. Те же продукты были найдены и в озвученной дистиллированной воде. Результаты этих исследований согласуются с литературными данными ([2]).

Возникшие в результате озвучивания химические изменения в составе воды сильно отражались на поведении и морфологии подопытных животных: многие из них уже в первые секунды или минуты воздействия изменяли форму тела и характер своего движения, а затем, через разные промежутки времени, погибали.

Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Проведенные нами исследования дают картину действия ультразвука на некоторые организмы, преимущественно — живущие в водной среде.

Таблица 1

Действие озвученной воды на исследованные животные и растительные организмы

Объект исследования	Время от начала воздействия до гибели	Характер изменений организма
Spirogyra	5 — 10 час.	Изменяет естественную окраску; приобретает буровато-зеленый, а через 40—50 час. коричнево-черный цвет: резко вырисовываются оболочки клеток, пиреноиды и другие органоиды.
Elodea canadensis	15 — 20 час.	Изменяется окраска листьев: пожелтение, этиолирование.
Paramaecium caudatum; Stylonichia mytilus; Glaucoma scintillans; Vorticella sp.	1 — 15 мин.	Чувствительны туфельки и глаукомы, более резистентны — стилонихии и сувойки. Туфельки в первую минуту останавливают движение, многие выбрасывают трихоцисты, увеличиваются в объеме. Форма тела неправильная, виден грубозернистый распад протоплазмы, хорошо вырисовываются сократительные и пищеварительные вакуоли.
Pelmatohydra oligactis	1 — 5 мин.	Тело резко сокращается, выбрасываются стрекательные клетки. Распад тела начинается чаще всего с кончиков щупалец с последующим охватом гастрального отдела и стебелька.
Daphnia pulex	50 — 60 мин.	В первую минуту наблюдается повышенная работа сердца, кишечника и конечностей. На 8—10 мин. интенсивность работы этих органов значительно снижается. На 15 мин. сердце временно перестает функционировать, прекращается движение конечностей, за исключением ветвистых гребнистых усиков. На 20 мин. теряется всякая чувствительность. На 40 мин. работа сердца и всех органов прекращается.
Limnesia sp. Ephemeridae g. sp. (личинка)	15 — 50 час.	В первую минуту движения хаотичны и более ускоренны: на 5—10 мин. движения замедленны. Через несколько часов теряется чувствительность. Погибают без резкого изменения формы тела.
Limnaea sp.	20 — 50 час.	Тотчас втягивают свое тело в раковину. Многие через 2 — 3 часа теряют чувствительность. Погибают без изменения формы тела.
Lumbricus terrestris	30 — 60 мин.	Проявляют беспокойные, энергичные, хаотические движения; через 3 — 5 мин. тело сокращается и свертывается, принимая причудливые формы. Окраска становится бледной. Частое выделение экскрементов: появляется бугристость тела. Через 10 — 20 мин. почти полная потеря чувствительности. На 25 мин. полное прекращение движения. Прекращается ответная реакция на раздражения. Смерть наступает при сильном изменении цвета и формы тела.

Очевидно, химические изменения, возникающие в воде под воздействием длительных ультразвуковых колебаний, губительны для ряда водных организмов.

Красноярский государственный
медицинский институт
Институт физики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Е. Эльпинер, Биофизика, **1**, 513 (1956). [2] И. Г. Полоцкий, ЖОХ, **17**, 649 (1947). [3] В. Байер, Э. Дарнер, Ультразвук в биологии и медицине, М., 1958. [4] Н. Ф. Садковская, Укр. биохим. журн., **30**, № 3 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

БИОФИЗИКА

А. М. КУЗИН, В. А. СТРУЧКОВ и Н. Б. СТРАЖЕВСКАЯ

О ХАРАКТЕРЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО СПЕКТРА ДНК ПРИ γ-ОБЛУЧЕНИИ ЕЕ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 VII 1959)

Как было показано Бендич с сотр. (1,2), природная нативная дезокси- онуклеиновая кислота (ДНК), извлеченная из данного органа орга- ма данного вида, представляет собою систему полимеров с определен- м полимерным спектром. Полимерный спектр может быть определен и хроматографическом разделении ДНК на колонке с эктеол-целлюло- в качестве адсорбента и системой растворителей с увеличивающейся ной силой и pH.

Вопрос о том, как изменяется полимерность ДНК при воздействии на ионизирующей радиации, представляет исключительный интерес для диобиологии (3). Однако до настоящего времени представления об этом ались лишь на основании суммарных определений физических свойств творов (удельная вязкость, структурная вязкость, светорассеяние и др.), не позволяло судить о характере изменений в отдельных компонентах й сложной системы.

В настоящей работе мы исследовали изменение полимерного спектра К при облучении ее растворов γ-лучами Co^{60}. Работа проведена на высо- полимерной и тщательно очищенной ДНК, изолированной из тимуса енка фенольным методом (4) в модификации Г. П. Георгиева (5).

Как сообщалось Д. Г. Кудлай, ДНК, выделенная фенольным методом бактерий, обладала трансформирующей активностью *.

Исходная ДНК содержала N 16,8% и P 9,9% и имела молекулярный 5,0—5,5 млн. (определенный вискозиметрически по Спитковскому) (6). 0,015% раствор ДНК в 0,01 M растворе фосфатного буфера pH 7,0 делялся на две порции, из которых одна служила контролем, а вто- облучалась γ-лучами Co^{60} при мощности 590 г/мин в дозе 30 000 г. Через часа после облучения (при 4°) 2,1 мг контрольной и облученной ДНК ступали в хроматографические колонки, наполненные эктеол-целлюло- **, полученной по методу Петерсона и Собера (7) (колонки $d = 9{,}5$ мм олняли 700 мг адсорбента, 150—250 меш).

Одновременно хроматографировались на двух колонках контрольная и двух колонках облученная ДНК. Хроматографирование велось по ме- ду Бендича (2) с двухкамерной смесительной системой на автоматическом плекторе, описанном ранее (8). Фракции, объемом 10 мл, собирались со ростью 5—7 мл/час, причем было получено с каждой колонки по 170 акций.

Хроматографический профиль оценивался величиной оптической плот- сти для каждой пробы на спектрофотометре СФ-4 в кювете толщиной 10 мм области $\lambda = 260$ мμ. Данные для каждого препарата, полученные на раллельных колонках, хорошо совпадали друг с другом. Совпадающие

---

* Из доклада Д. Г. Кудлай на конференции по изменчивости микроорганизмов, со- явшейся в Москве 19 XI 1958 г.

** Эктеол-целлюлоза была любезно предоставлена нам сотрудниками Института ви- ологии АМН СССР Тихоненко и Н. Николаевой.

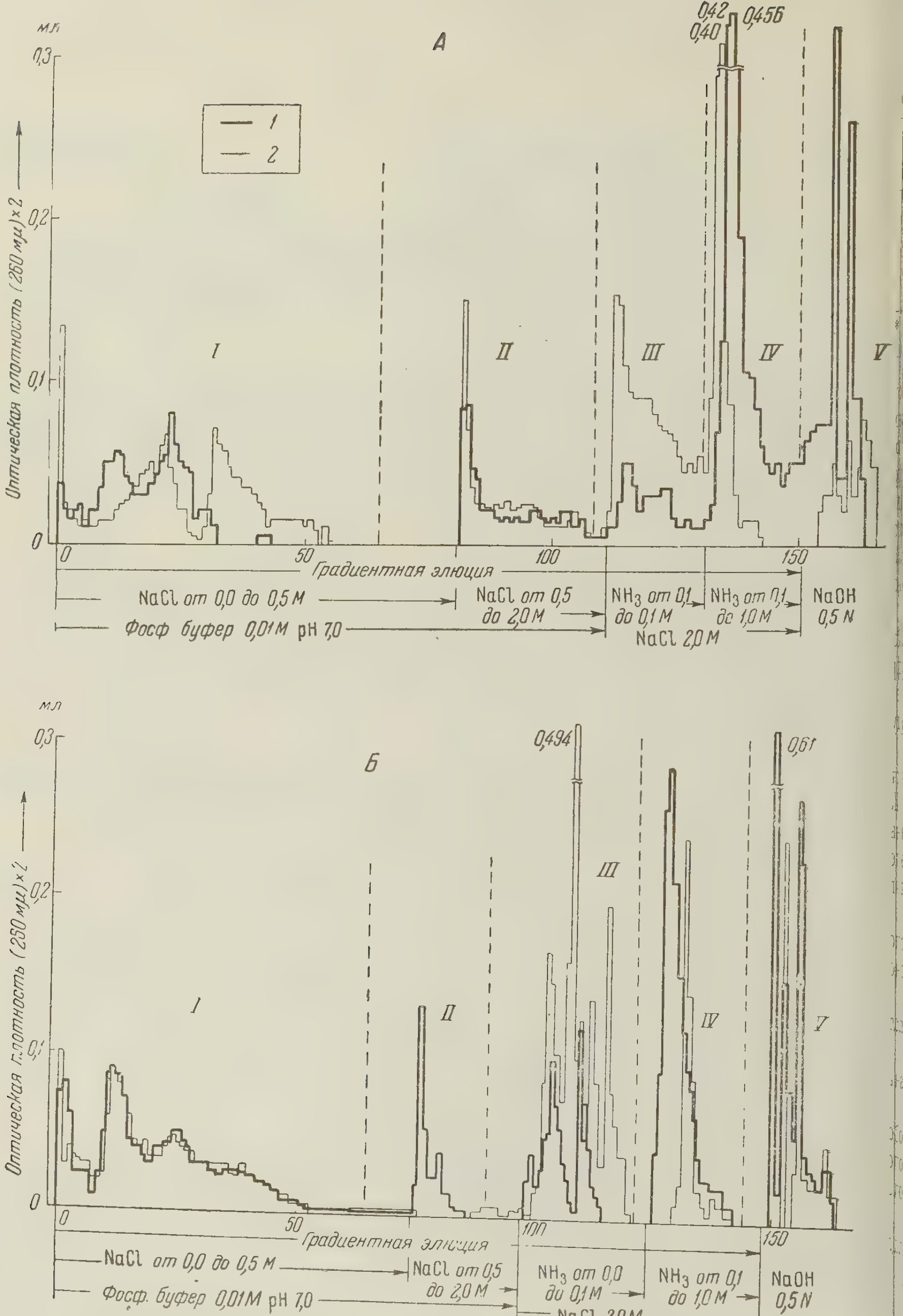


Рис. 1. Хроматограммы ДНК, полученной из зобной железы теленка фенольным методо и облученной 30 000 г (*А*) и 70 000 г (*Б*) in vitro. Колонки эктеол-целлюлозы (150—250 меш 0,7 г. Скорость элюции 5—7 мл/час. Использована система градиентной элюции с двум смесительными камерами. *1* — норма, *2* — облучение. *I*—*V* фракции

анные были получены нами и при повторении всего опыта, начиная с выеления ДНК из тимуса.

Как видно из рис. 1 *А*, полученная нами высокополимерная ДНК сотояла из 5 фракций. Как следует из табл. 1, представляющей количества

Таблица 1

аспределение ДНК на хроматограмме по фракциям (в процентах от $\sum E$ при 260 mμ)

Проба	0*	I	II	III	IV	V	Возврат
Норма	5,06	15,4	9, 9	7,67	40,0	22, 7	100,73
30 000 г	5,56	20,1	11,19	42,1	19,4	8,03	106,38
Норма	11,3	28,2	5,05	7,2	24,5	23,3	99,55
70 000 г	11,0	30,0	0,79	35,1	11,1	11,85	99,84

* Фракция 0 соответствует низкополимерной части ДНК, которая удаляется с колонки 01*M* фосфатным буфером pH 7,0 в процессе промывания колонки.

тдельных фракций в виде суммы экстинкций, мы имели почти 100% возрата ДНК, что говорило о количественном разделении примененным меодом. Основная масса исходной ДНК представлена высокополимерными ракциями IV и V, составляющими около 50% всей ДНК. После облучения озой 30 000 г наблюдается отчетливое падение только наиболее высокоолимерных фракций (IV и V), причем, как показывает рис. 1 *А*, их полиерность снижается, по-видимому, не очень значительно, так как в основом сильно возрастает лишь фракция III.

В значительно меньшем количестве, но все же образуются продукты олее глубокой деполимеризации, о чем можно судить по возрастанию ракций I и II. Никаких более низкополимерных продуктов не образуется, чем говорит стабильность фракции 0 и отсутствие диализуемых проуктов распада.

Были проведены аналогичные опыты с другой партией ДНК после меячного хранения ее в физиологическом растворе при 0° под хлороформом. Исследовалось влияние облучения в дозе 70 000 г. Соответствующие данные приведены на рис. 1 *Б* и в табл. 1. Несмотря на несколько иной спектр ервоначальной ДНК, характер изменения после облучения был тот же, то и в предыдущих экспериментах.

Большая доза при облучении также затронула в основном только высокоолимерную часть кислоты, в большем проценте переведя ее в соседнюю, о еще достаточно высокополимерную фракцию.

Проведенное исследование дает, как нам кажется, возможность сделать ледующие выводы:

1. Самой радиочувствительной является наиболее высокополимерая компонента природной ДНК.

2. При облучении in vitro растворов высокополимерной ДНК даже большими дозами γ-радиации (30—70 тыс. г) не происходит глубокой деолимеризации ДНК, а в основном наступает ее распад на несколько обомков, еще достаточно высокополимерных.

3. Примененный нами метод исследования является перспективным ля изучения изменений ДНК в органах облученного животного организма.

Исследования в этом направлении продолжаются.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
23 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Bendich, Cold Spring Harbor Symp. Quant. biol., 21 (1956). [2] A. Bendich, J. Am. Chem. Soc., 80, 3943 (1958). [3] А. М. Кузин, Изв. АН СССР, сер. иол., № 3, 273 (1957). [4] K. S. Kirby, Bioch. J., 66, 495 (1957). [5] Г. П. Георгиев, Биохимия, 24, № 3, 472 (1959). [6] Д. М. Спитковский, Биофизика, 1, . 4 (1956). [7] E. A. Peterson, H. A. Sober, J. Am. Chem. Soc., 78, № 4, 751 1956). [8] В. А. Стручков, Биофизика, 4, в. 6 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

БИОФИЗИКА

И. А. ПИОНТКОВСКИЙ и Р. И. КРУГЛИКОВ

О ВЛИЯНИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ БЕРЕМЕННЫХ САМОК НА СОСТОЯНИЕ ФУНКЦИЙ ВЫСШИХ ОТДЕЛОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ ИХ ПОТОМСТВА В ПОСТНАТАЛЬНОМ ОНТОГЕНЕЗЕ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 28 VIII 1959)

В ряде исследований, проведенных на крысах, установлено, что у взрослых животных, подвергшихся облучению ионизирующим излучением в различные сроки эмбрионального развития, выявляются значительные нарушения функций высших отделов центральной нервной системы (4). У таких животных ослаблена сила нервных процессов, особенно снижена сила процессов внутреннего торможения, нарушены их подвижность и уравновешенность (5,6). Наряду с этим снижена способность крыс к обучению в лабиринте (7–9).

Установленные на крысах факты естественно ставили вопросы, насколько закономерны они и для других видов животных, а также выявляются ли они только во взрослом состоянии или могут быть наблюдаемы уже в раннем периоде постнатального развития.

Методика. Беременные крольчихи на 23 день беременности подвергались однократному тотальному облучению рентгеновскими лучами. Условия облучения: напряжение 190 кв, сила тока 15 ма, фильтр 1 мм Al и 0,5 мм Cu, доза 400 r, мощность дозы 16,5 r/мин.

Потомство облученных и соответствующих контрольных животных бралось в опыт с 3 дня после рождения. Велись наблюдения над развитием животных (динамика веса, прозревание и т. д.), двигательной активностью, рядом безусловных рефлексов, ориентировочным рефлексом на звук, возникновением и упрочением отряхивательного условного рефлекса (по методике А. А. Волохова и Г. А. Образцовой (3)), упрочением дифференцировки и переделкой сигнального значения условных раздражителей. Всего под наблюдением было 34 животных: 20 опытных, облученных антенатально, и 14 контрольных.

Таблица 1

Вес контрольных и опытных кроликов в граммах

	Дни после рождения					
	5	10	20	30	60	70
Контроль	104±3,4	152±8,0	210±6,8	385±11,8	819±47,2	1030±35,7
Опыт *	80±3,8	127±5,5	199±11,5	309±20,5	652±54,5	709±46,0

* Различие между средними значениями веса контрольных и опытных животных (кроме 20 дня) статистически достоверно ($p = 0{,}01$—$0{,}05$).

Результаты. Облученные в антенатальном периоде крольчата в общем имели при рождении меньший вес, чем контрольные. Каких-либо видимых врожденных уродств у облученных крольчат обнаружено не было. Шерсть у опытных кроликов в возрасте 5—6 дней была более длинной, чем онтрольных. В динамике веса опытных животных можно отметить зна- ельное отставание по сравнению с контрольными (см. табл. 1). Прозре- ие у 30% опытных кроликов наступало на 6—8 день, а у 60%, так же и у контрольных,— на 9—10 день.

Ориентировочный рефлекс на звук у опытных животных возникал ьше: в среднем на 5,1±0,4 дн., а у контрольных животных на 7,2±0,4 дн. ращает на себя внимание очень длительное удержание у опытных кроли- специализированных рефлексов (чесательных, умывательных, отряхи- ельных и особенно лизательных). У контрольных кроликов к началу

Таблица 2

Показатели становления и развития высшей нервной деятельности контрольных и опытных кроликов

	Возникн. ориентир. рефл., дней	Прозревание, дней	Возникн. усл. рефл., дней	Упроч. усл. рефл., сочет.	Упроч. дифференц., сочет.	Выпад. полож. рефл. стереотипа, %	Переделка, число опытов	Двигат. активн. за 10 мин. (20 день)
ть	7,2±0,4	9,5+0,3	10,1+0,6	17,2±2,7	32,3±1,8	18±2,6	18,1	178±21,7
ыт	5,1+0,4*	8,8+0,3	9,3+0,28	43,4+4,0*	71,3+5,3*	33,6+4,0	**	278+19,0*

---

* $p = 0{,}02 - 0{,}01$.

** Переделку осуществили только 2 кролика.

ес. жизни специализированные рефлексы наблюдались значительно реже совсем не отмечались, а у опытных кроликов эти рефлексы держались ти до 2-мес. возраста, особенно лизательные, в виде спонтанных лизаний.

У опытных животных отмечалось значительно большее количество спон- тных двигательных актов сравнительно с контрольными. Из табл. 2 видно, на 20 день жизни опытные кролики, помещенные в актограф, давали реднем за 10 мин. наблюдений 278±19 двигательных актов, в то время к контрольные животные того же возраста, дают 178±21,6 ($p = 0{,}01$).

Наблюдения за возникновением и упрочением положительного условного флекса у опытных и контрольных кроликов показывают отличия как едних, так и данных для отдельных животных. Возникновение услов- го рефлекса в среднем у опытных животных наблюдалось на 9,3±0,28, контрольных на 10,1±0,62 день (разница здесь статистически не достовер- . Анализ же данных для отдельных животных показывает, что отряхи- тельный условный рефлекс отмечен у 4 из 20 опытных кроликов уже на ень; в контрольной группе крольчат возникновение условного рефлекса 7 день не наблюдалось. На 8 день в опытной группе у 3 крольчат наблю- лось возникновение условного рефлекса, в контрольной же группе лишь 1. В остальном сроки возникновения условного рефлекса — на 9—12 нь — в опытной и контрольной группах совпадают. Если мы проанализи- ем данные возникновения условного рефлекса по количеству необходимых четаний, то факты более раннего возникновения условного рефлекса у тенатально облученных кроликов выявляются еще более рельефно. Так, я возникновения условного рефлекса в контрольной группе требуется среднем 33,7±2,5 сочетаний, а для опытных животных 26,5±1,7 (разли- е статистически достоверно: $p = 0{,}05$).

Возникновение условного отряхивательного рефлекса в опытной группе оисходит раньше, но упрочение его осуществляется более медленно. к, упрочение в среднем в контроле наступало на 51,3±1,4, а у опытных ивотных на 70,7±3,3 сочетаний. Для упрочения у контрольных животных требовалось в среднем 17,2±2,7 сочетаний, а у опытных 44,6±3,8 = 0,01).

Еще более рельефные отличия наблюдаются при сопоставлении данны относительно упрочения отрицательного условного рефлекса — дифференцировки. В среднем в контроле для упрочения дифференцировки требуетс 32,3±1,8 сочетаний, а для опытных животных 71,3±5,3 ($p = 0{,}01$).

Обращает на себя внимание факт относительно меньшей прочност временной связи у опытных крольчат сравнительно с контрольными. Посл упрочения положительного условного рефлекса у кроликов вырабатыв лась дифференцировка, которая предъявлялась в опыте 3 раза, чередуяс с положительным сигналом. После первых же предъявлений дифференцировочного раздражителя у контрольных и опытных кроликов отмечалис выпадения положительных рефлексов стереотипа. При этом за период с первого применения дифференцировки до ее упрочения у контрольны кроликов выпало в среднем 18% положительных рефлексов. У опытны животных за этот период выпало 33,6% положительных рефлексов.

После упрочения стереотипа положительных и отрицательных условны рефлексов были проведены опыты с переделкой сигнального значения раздражителей. Контрольные животные смогли осуществить переделку. В средне для этого им потребовалось 18,1 опытов. Большинство опытных кролико переделку сигнального значения раздражителей осуществить не смогл несмотря на проведение большого количества опытов. Лишь у 2 кролико она была осуществлена, но на это потребовалось значительно больше количество опытов, чем у контрольных животных (23—34 опыта).

Анализ полученных данных позволяет нам высказать положение, чт облучение ионизирующим излучением в антенатальном периоде незрелорождающихся животных оказывает задерживающее влияние на постнатал ное созревание коры. Об этом говорят такие факты, как более длительно сохранение специализированных безусловных рефлексов, большая двигательная активность, более медленное упрочение положительного условного рефлекса и более медленное упрочение дифференцировки у опытны животных сравнительно с контрольными. Особенностью высшей нервно деятельности этих животных является снижение силы и подвижности нер ных процессов. Об этом говорят данные о высоком проценте выпадений положительных условных рефлексов в стереотипе и о невозможности получить переделку у большинства кроликов. Данные относительно более ранне возникновения ориентировочного рефлекса и более раннего возникновени условного рефлекса у опытных животных могут быть объяснены в свет эволюционной физиологии как возврат более примитивных связей подкорковых образований вследствие замедления созревания коры (1,2). Ка известно, прозревание отражает степень созревания коркового конца зрительного анализатора. Можно допустить, что хотя воздействие ионизирующего излучения в антенатальном периоде и задерживает постнатальное созревание коры незрелорождающихся животных, но на некоторые корковы образования оно действует и стимулирующе, вызывая их более быстрое созревание.

Институт высшей нервной деятельности
Академии наук СССР

Поступило
27 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Волохов, Закономерности онтогенеза нервной деятельности, М.— Л 1951. [2] А. И. Карамян, Эволюция функций мозжечка и больших полушарий го ловного мозга, Л., 1956. [3] Г. А. Образцова, Тр. Инст. физиол. им. И. П. Пав лова, 1, 1952, стр. 166. [4] И. А. Пионтковский, В. Е. Миклашевский И. А. Володина, Тез. докл. на Всесоюзн. научно-технич. конфер. по применени радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, М.,1957 стр. 29. [5] И. А. Пионтковский, Бюлл. эксп. биол. и мед., 46, № 9, 77 (1958) [6] И. А. Пионтковский, И. А. Володина, Тр. Инст. высш. нервн. деятел ности, сер. патофизиологич., 4, 189 (1958). [7] B. Levinson, J. Compar. and Phy siol. Psychol., 45, № 2, 140 (1952). [8] E. Furchtgott, M. Echols, J. W. Oper schaw, J. Compar. and Physiol. Psychol., 51, № 2, 178 (1958). [9] E. Furchtgott M. Echols. J. Compar. and Physiol. Psychol., 51, № 5, 541 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

БИОФИЗИКА

И. Б. СМИРНОВА

ЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВО ВРЕМЯ ОБЛУЧЕНИЯ НА ЛУЧЕВУЮ РЕАКЦИЮ ПАРАМЕЦИЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 12 VIII 1959)

Ранее было изучено влияние температуры в период после облучения на д лучевой реакции парамеций. Было показано, что изменение температу- в этот период сильнее сказывается на течении процессов восстановления, и на развитии повреждения (1,2). Существенный интерес для понимания ханизма процессов деструкции представляет собой изучение влияния ипературы в момент облучения.

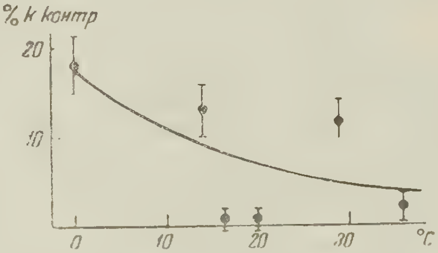


Рис. 1. Изменение темпа деления парамеций в первые сутки после облучения в дозе 100 кг при разных температурах

Литература, посвященная этому просу, обширна. Большинство авров пришло к заключению, что нижение температуры в момент лучения уменьшает радиационное вреждение новорожденных и взросх мышей (3), бактерий и дрожжей -6), кожи млекопитающих (7,8). Одко этот эффект не был обнаружен лягушках (9) и личинках амфий (10).

В настоящей работе изучалась висимость величины радиационного вреждения от температуры во время облучения. Для опытов были взяты ramecium caudatum, которые велись методом одиночного культивировая (11) в среде Лозина-Лозинского (12) при температуре 21—22°. Облуче- е проводилось в стеклянном стаканчике на аппарате РУП-1 при следуюих условиях: 190 кв, 15 ма, без фильтра, мощность дозы 4250 г/мин. Дозы лучения: 100 и 150 кг. Парамеции (100 и 330 штук в 0,1 мл среды Лозина- озинского без пептона при 100 и 150 кг соответственно) облучались при мпературах 0; 12; 14; 20; 29; 33; 36 и 38°, а затем содержались при 21— °. Критериями влияния температурного фактора служили выживаемость азу после облучения, а также темп деления и выживаемость в первые последующие 4 — 5 суток культивирования. Контролем служили необлу- нные парамеции, содержавшиеся в тех же условиях. Эксперименты кажй серии повторялись не менее 3—5 раз. На каждую точку определений иходилось не менее 100 инфузорий.

Изменение темпа деления в первые сутки после облучения в дозе 100 кг разных температурных условиях представлено на рис. 1. Можно видеть, о с повышением температуры во время облучения число делений параме- й за первые сутки после облучения значительно уменьшалось, а при 36° это время клетка не совершила ни одного деления. Нормализация темпа ления также замедлялась у парамеций, облученных при более высоких мпературах по сравнению с нормализацией у особей, облученных при лее низких температурах (рис. 2 *а*). Так, при температуре облучения 0°

темп деления достигал такового в контроле уже на 2—3 сутки, при 14°- на 3, а при 36° — лишь на 7 сутки.

Продолжительность времени до наступления первого после облучени деления также обнаружила прямую зависимость от температуры во врем облучения (табл. 1).

Таблица 1

Отношение времени от начала инкубации до наступления первого деления для облученных парамеций к той же величине для необлученных парамеций в зависимости от температуры во время облучения

Доза облучения, кг	0°	6°	12°	14°	16°	20°	29°	36°
100	1,8	—	—	1,8	2,6	2,0	2,1	3,1
150	—	1,1	2,7	—	3,5	2,8	2,9	—

Для характеристики повреждающего действия радиации при данн температуре в момент облучения использовалась величина P, равна S/Q, где при дозе 100 кг и температуре (во время облучения) 0° S — площад EBC, а Q — площадь $ABCDE$ (рис. 2 *а*).

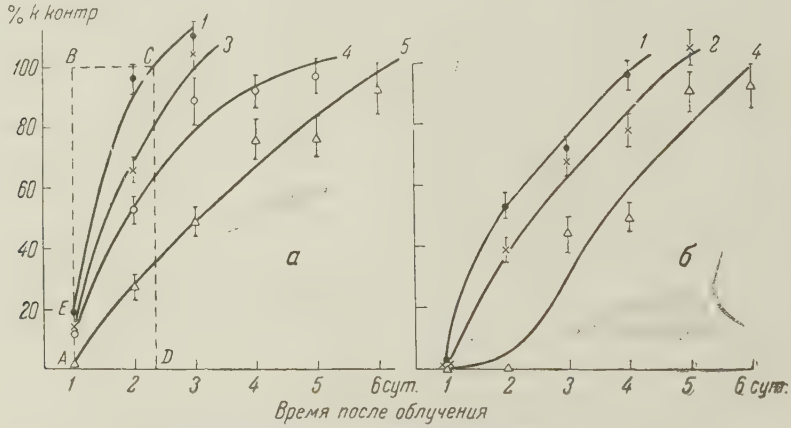


Рис. 2. Восстановление темпа деления парамеций после облучения при разных температурах: *1* — 0°, *2* — 12°, *3* — 14°, *4* — 29°, *5* — 33—36°, *а* — доза 100 кг, *б* — доза 150 кг

При сравнении величины P для парамеций, облученных в дозе 100 к при разных температурах в момент воздействия, обнаруживается пряма зависимость повреждения от температуры, при которой велось облучени (рис. 3).

Гибель парамеций сразу после облучения при температурах 0—29° составляла около 15—20%, при 38° все инфузории погибли под лучом (рис. 4*а*). В то же время контрольные особи, содержавшиеся при 0 — 38 в течение времени, равного периоду облучения, выживали полностью. В первые сутки после облучения при температурах 0—16° (рис. 4 гибели не наблюдалось, и только при 33—36° она достигала 20%. дальнейшем за 5–6 дней выживаемость оставалась практически постоянной.

При повышении дозы радиации, т. е. при увеличении наносимого повреждения, характер влияния температуры во время облучения остается тем же Деление инфузорий после облучения в дозе 150 кг в первые сутки почти полностью подавлялось при всех температурах. Последующее восстановлени емпа деления значительно замедлялось при повышении температуры во ремя облучения, так что полная нормализация при 0° наступала на 4, ри 12°—на 5, а при 29°— на 6 сутки (рис. 2 *б*). Аналогичную зависимость оказала длительность времени до наступ- ения первого после облучения деления табл. 1).

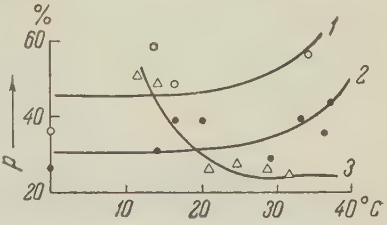
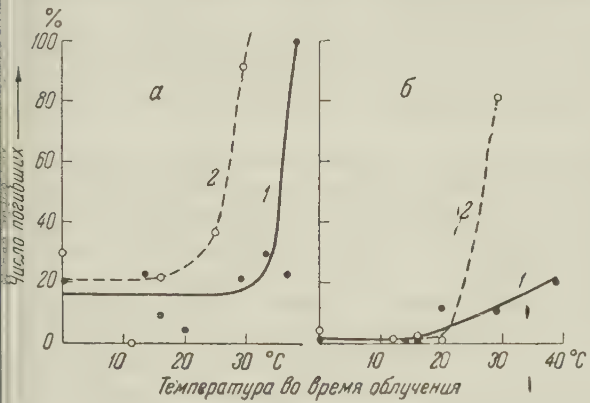


Рис. 3. Зависимость степени поражения (*P*) парамеций от изменения температуры во время (*1*, *2*) и после (*3*) облучения. *1* — доза 150 кг, *2*, *3* — доза 100 кг

Величина *P* при дозе 150 кг меняется с овышением температуры так же, как при озе 100 кг (рис. 3). Гибель парамеций епосредственно после облучения в дозе 50 кг при температурах 0—20° остается римерно на уровне 20%, а при 29° она овышается до 91% (рис. 4 *а*). В первые утки после облучения гибели инфузорий, блучавшихся при 0—20°, практически е наблюдалось, но из облучавшихся ри 29° живыми остались только 18% рис. 4 *б*). В дальнейшем (до 5 суток) выживаемость оставалась неизменной. Приведенные данные по влиянию температуры во время воздействия рент- еновскими лучами на темп деления и выживаемость парамеций говорят о прямой зависимости начального повреждения от температуры, при которой ведется облучение.



ис. 4. Выживаемость парамеций после облучения ри разных температурах. *а* — сразу после облуче- ия, *б* — в первые сутки после облучения. *1* — доза 100 кг, *2* — доза 150 кг

Сравнение действия температуры во время и после облучения (рис. 3) показывает, что повышение ее в первом случае ведет к усилению получаемого радиационного повреждения, а во втором, мало отражаясь на развитии этого процесса, приводит к ускорению процесса восстановления. Результаты проведенных опытов позволяют предположить, что облучение при тем- ературах ниже оптимальных и последующее содержание облученного бъекта при температурах выше оптимальных может привести к более бла- ополучному течению и исходу лучевой реакции клетки.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
12 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Б. Литвинова, ДАН, **124**, № 2, 448 (1959). [2] И. Б. Литвинова, АН, **124**, № 3, 678 (1959). [3] S. Hornsey, Nature, **178**, 4524, 87 (1957). R. B. Webb, C. F. Ehret, E. L. Powers, Radiation Res., **7**, № 4, 459 (1957). T. H. Wood, A. L. Taylor, Radiation Res., **7**, № 2, 99 (1957). [6] G. E. Stap- eton, C. W. Edington, Radiation Res., **1**, 229 (1954). [7] T. C. Evans, . P. Goodrich, J. C. Slaughter, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **47**, 434 941). [8] J. P. O'Brien, D. E. Wood, J. E. Kalper, Radiation Res., **1**, № 2, 26 (1954). [9] H. M. Patt, M. N. Swift, Am. J. Physiol., **155**, 388 (1948). J. P. O'Brien, H. Walter, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **92**, 13 (1956). В. Я. Александров, Тр. Инст. цитол., гистол., эмбриол., **3**, в. 1 (1948). Л. К. Лозина-Лозинский, Изв. Научн. инст. им. П. Ф. Лесгафта, 15, 91 (1929).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

БИОФИЗИКА

Н. И. ШАПИРО и Н. В. БЕЛИЦИНА

АНТИБИОТИКИ КАК ВЕЩЕСТВА, ИЗМЕНЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛУЧЕВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КЛЕТКИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 8 X 1959)

Положительные результаты использования антибиотиков при лучевой болезни млекопитающих всегда относят за счет их антибактериального действия (1,2). Вместе с тем нет достаточных оснований сводить благотворное влияние этих веществ лишь к борьбе с бактериемией. Еще в одной из ранних работ, где использовался террамицин, было показано, что его повторное профилактическое введение резко снижает смертность облученных животных (3). Сходные результаты были получены и в другом исследовании, где изучалось профилактическое действие стрептомицина (4). Несмотря на отсутствие специальных доказательств, в обоих случаях полученные положительные результаты трактовались с позиций антибактериального действия антибиотиков.

Настоящая работа предпринята с целью экспериментального изучения вопроса о существовании иного механизма влияния антибиотиков на биологическую эффективность лучевого воздействия, не связанного со снижением вероятности возникновения инфекций. В качестве антибиотика для исследования был выбран стрептомицин.

Считая, что лучшим решением поставленной задачи будет установление непосредственного влияния стрептомицина на радиочувствительность облучаемых клеток, в качестве объекта исследования была выбрана асцитная карцинома Эрлиха у мышей. Показателем поражения взят такой критерий, как частота возникновения хромосомных аберраций.

Методика первого варианта опытов сводилась к следующему. На 6 день развития асцитной опухоли животным внутрибрюшинно вводился сернокислый стрептомицин (от 1 до 10 мг на мышь) в 0,2 мл физиологического раствора. Через 20 час. асцитная жидкость извлекалась из мышей и разбавлялась стерильным физиологическим раствором с добавлением гепарина до концентрации клеток $(7-10)\cdot 10^4$ в 1 мм^3 и подвергалась in vitro γ-облучению (Co^{60}) в дозе 800 г. Непосредственно после облучения 1,5—2,0 мл асцитной жидкости перевивалось внутрибрюшинно интактным животным. Через 24 часа после такой перевивки (срок наступления первого деления облученных клеток) жидкость извлекалась и из нее приготовлялись мазки, которые фиксировались метиловым спиртом и окрашивались метиленовой синью по Келнеру и Штокингеру (5). Подсчитывалось число нормальных анафаз и анафаз с хромосомными нарушениями.

Эффективность действия стрептомицина определялась путем вычисления так называемого коэффициента защиты (*K*). Коэффициент *K* равен отношению разности процента анафаз с аберрациями в контроле и опыте к проценту анафаз с аберрациями в контрольной группе (опыт — стрептомицин + облучение, контроль — только облучение).

В одной повторности просчитывалось по 100—300 анафаз в опытной и контрольной группах. Необходимо указать, что имела место большая вариабильность в эффективности действия стрептомицина от повторности к повторности. Последнее было обусловлено рядом причин, из которых существенное значение, по-видимому, имела вариация концентрации антибиока в асцитной жидкости. Так как количество последней изменялось от ыши к мыши, то уже это одно создавало трудность получить — при введнии тех же самых доз стрептомицина — одинаковую его концентрацию асцитной жидкости. Для того чтобы в какой-то степени учесть этот факр, концентрация стрептомицина в каждой мыши рассчитывалась исходя объема всей асцитной жидкости, определявшейся при забое животных. езультаты экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1

нцентрация рептомицина, мг/мл *	Число повторностей	Число изуч. анафаз в опытн. группах**	Коэффициент защиты (*К*)	Концентрация стрептомицина, мг/мл *	Число повторностей	Число изуч. анафаз в опытн. группах **	Коэффициент защиты (*К*)
0,0—0,5	3	400	+0,07	2,0—2,5	3	313	—0,28
0,5—1,0	21	3063	+0,31	2,5—3,0	2	500	—0,10
1,0—1,5	8	1312	+0,04	3,0—3,5	2	466	+0,16
1,5—2,0	3	340	—0,07				

---

* Расчет концентрации стрептомицина на объем асцитной жидкости в известной ре оправдан тем, что имеет место избирательное накопление антибиотиков в опуховой ткани (⁶). При отнесении количества стрептомицина не к количеству асцитной идкости, а к общему весу мыши с опухолью, каждая из приведенных в таблице контраций должна быть уменьшена примерно в 5 раз (поправка дается исходя из сredго веса мышей, использованных в опыте (20 г) и среднего веса асцитной жидкости г)).

** В контрольных группах было изучено 1809 анафаз.

Рассмотрение данных табл. 1 указывает на то, что, во-первых, стрепмицин модифицирует эффективность лучевого воздействия; во-вторых, рактер изменения, его сила зависят от концентрации антибиотика. Так, ои малых концентрациях препарат вообще неэффективен, затем выявляет его защитное действие, максимум которого (снижение числа хромосомых аберраций примерно на одну треть) достигается при концентрации рептомицина 0,5—1,0 мг на 1 мл асцитной жидкости. Наконец, при увеичении количества вводимого антибиотика последний несколько усилиает лучевое поражение.

Необходимо одновременно указать, что введение антибиотика без поедующего облучения никакого влияния на частоту возникновения хроосомных аберраций не оказывает (в присутствии антибиотика 4,0±0,9% ромосомных аберраций, в его отсутствие 5,5±1,6%).

Приведенное описание зависимости эффекта действия стерптомицина г его концентрации рассматривалось нами как ориентировочное. Остоожность в оценке определялась, прежде всего, большой вариабильностью езультатов отдельных экспериментов, о которой говорилось выше. Устаовленные особенности действия стрептомицина достаточно четко выявиись лишь при рассмотрении средних значений. Поэтому была провеена еще серия экспериментов, которую мы считаем основной, где испольовалась несколько видоизмененная методика.

Асцитная жидкость для облучения бралась от животных на 7 день разития опухоли, причем в опытные пробы добавлялся стерптомицин из расета 0,2—10,0 мг/мл.

Эти концентрации стрептомицина были аналогичны тем, которые испольовались в предшествующем эксперименте (при условии, что количество трептомицина относится не к общему весу мыши, а к весу асцитной жидости). Смесь инкубировалась в течение 1 часа при 37° и 30 мин. при темературе тающего льда, после чего и проводилось облучение. При этой етодике достигалась точная, количественная, дозиметрия стрептомицина. осле облучения асцитная жидкость в количестве 1,5—2,0 мл вводилась ышам внутрибрюшинно. В остальном методика работы не отличалась от ой, которая была изложена при описании предшествующего эксперимента.

Результаты основной серии опытов представлены в табл. 2.

Данные, приведенные в табл. 2, полностью согласуются с теми, которые получены в первой серии опытов. Стрептомицин проявил себя и здес

Таблица 2

Концентрация стрептомицина, мг/мл	Число повторностей	Вариант эксперимента	Число изученных анафаз	Процент анафаз с аберрациями $\pm m$	Коэффициен защиты (K)
0,2—0,5	6	Контроль Опыт	600 607	53,3±2,0 47,0±2,0	+0,1
0,75—1,0	15	Контроль Опыт	1412 1659	45,4±1,3 25,3±1,1	+0,4
1,25—2,5	4	Контроль Опыт	400 400	47,0±2,5 40,0±2,4	+0,1
5,0—10,0	10	Контроль Опыт	967 967	46,0±1,6 65,7±1,5	−0,4

как вещество, способное изменять эффективность лучевого поражени клеток. Если и имеется какое-либо модифицирующее влияние препарат при наименьшей из использованных концентраций то весьма незначительное. С увеличением количества стрептомицина наблюдается снижени частоты возникновения хромосомных аберраций примерно на 45%. Этот защитный эффект статистически достоверен ($M_{diff} = 20{,}1 \pm 1{,}7$). Отметим, что максимально выраженный защитный эффект наблюдается при использовании препарат в довольно узком диапазоне доз. При дальнейшем повышении концентрации стрептомицина имеет место усиление повреждающего действия радиации. Здесь также необходимо отметить, что введение стрептомицина само по себе не изменяет частоты возникновения хромосомных аберраций.

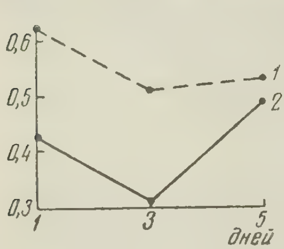


Рис. 1. Влияние стрептомицина на белую кровь облученных мышей: отношение числа лейкоцитов (в 1 мм³ крови) в опыте к таковому в контроле (необлученные мыши). *1*—облучение + стрептомицин, *2* — облучение

Получив описанные выше данные по действи стрептомицина на радиочувствительность раковых клеток, естественно было попытаться выяснить, осуществляется ли этот механизм защиты при тотальном облучении организма.

Для решения поставленного вопроса необходимо было выбрать такой показатель лучевого поражения, который не был бы связан с возникновением инфекций. Имелись основания полагать, что таким показателем могут служить изменения, наступающие в периферической крови вскоре посл облучения животных в относительно малых дозах.

В связи с этим мы изучили влияние профилактического введения стрептомицина на белую кровь мышей, облученных тотально в дозе 300 г (Co^{60} при мощности дозы 290 г /мин. Для исследования были взяты самцы мышей (144 животных) в возрасте 2—3 мес., весом от 19 до 25 г. Стрептомици вводился за 20 час. до облучения, внутрибрюшинно, в количестве 3,5—5,0 мг на мышь. Подсчет лейкоцитов проводился на 1; 3 и 5 день после облучения.

Фактические данные, полученные в 4 повторностях экспериментов, представлены графически на рис. 1.

Укажем, что во всех повторностях был получен однозначный результат стрептомицин препятствовал падению числа лейкоцитов, причем благотворное действие препарата сохранялось в течение всех сроков наблюдения.

Таким образом, на основании рассмотрения всей совокупности представленных в статье материалов можно считать доказанным, что стрепто мицин является действенным средством изменения эффективности лучевого поражения клеток. В частности, при определенной концентрации антибиотика он является хорошим защитным средством, и это его свойство не связано с механизмом антибактериального действия. Само собой разумеется, что сказанное отнюдь не должно рассматриваться как отрицание действенности стрептомицина в борьбе с инфекцией при лучевой болезни.

Каковы же пути влияния стрептомицина на радиочувствительность клеток? Сейчас могут быть высказаны лишь самые общие соображения по этому поводу. Представленный фактический материал, к сожалению, не позволяет ответить на следующие существенные вопросы: а) лежит ли в основе защитного и сенсибилизирующего действия стрептомицина единый механизм; б) действует ли введенный препарат на клетки до их облучения или после*.

Если остановиться только на механизме защитного действия стрептомицина, то тут может быть высказан ряд предположений. Прежде всего, некоторые антибиотики, стрептомицин, в частности, являются антиокислителями. Согласно ряду авторов, антиокислительные свойства антибиотиков лежат в основе их защитного действия, выявленного в модельных опытах с облученными липидами ([7],[8]). Возможно, защитное действие стрептомицина связано с его способностью образовывать комплекс с дезоксирибонуклеиновой кислотой (ДНК) ([9]). В этом плане заслуживают внимания недавно опубликованные данные по электронному парамагнитному резонансу, где была исследована ДНК и комплекс ДНК со стрептомицином после их γ-облучения ([10]). В цитируемой работе указывается, что комплекс со стрептомицином уменьшает выход радикалов в ДНК приблизительно на два порядка.

Наконец, не исключено, что благотворное действие стрептомицина имеет тот же механизм, что и описанный в случае использования этого вещества при облучении парамеций ([11]). Согласно данным работы ([11]) стрептомицин, вводимый после облучения, влияет на обменные процессы в клетке, в конечном счете приводящие к уменьшению ядерных поражений.

Все эти вопросы, как и ряд других, связанных с установлением влияния антибиотиков на радиочувствительность клеток млекопитающих, находятся в процессе изучения.

В заключение авторы выражают большую благодарность заведующему лабораторией Всесоюзного научно-исследовательского института антибиотиков А. С. Хохлову за любезное предоставление химически чистого препарата сернокислого стрептомицина.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
1 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Л. Троицкий, М. А. Туманян, Влияние ионизирующих излучений на иммунитет, М., 1958. [2] Н. Н. Клемпарская, О. Г. Алексеева и др., Вопросы инфекции, иммунитета и аллергии при острой лучевой болезни, М., 1958. G. E. Gustafson, S. Koletsky, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 78, 489 (1951). G. Laurell, L. Philipson, Acta pathol. et microbiol. Scand., 39, 446 (1956). G. Kellner, L. Stockinger, Zs. wiss. Mikrosk., 4, 265 (1955). [6] D. Rall, T. L. Leo, J. Nat. Cancer Inst., 19, 79 (1957). [7] Б. Н. Тарусов, Тезисы докладов на Конференции по радиационной медицине, М., 1959. [8] А. И. Журавлев, Автореф. канд. дисс., М., 1959. [9] М. М. Шемякин, А. С. Хохлов, Химия антибиотических веществ, М.— Л., 1953. [10] Шэн Пэй-гэнь, Л. А. Блюменфельд и др., Биофизика, 4, 263 (1959). [11] R. F. Kimball, N. Gaither, Genetics, 42, 661 (1957).

---

* Дальнейшее исследование показало, что стрептомицин действенен и при его введении после облучения.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

БИОХИМИЯ

Г. Н. ЗАЙЦЕВА, ЛИ ЦЗЮНЬ-ИН,
член-корреспондент АН СССР А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ

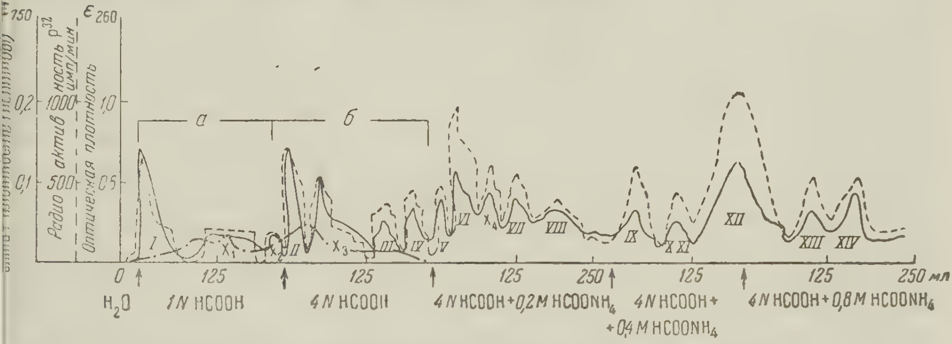
ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТОРАСТВОРИМЫХ НУКЛЕОТИДОВ AZOTOBACTER VINELANDII В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗРАСТА КУЛЬТУРЫ И АЗОТИСТОГО КОМПОНЕНТА СРЕДЫ

В настоящей работе нам представлялось весьма интересным детально изучить характер качественных и количественных изменений отдельных свободных рибонуклеотидов азотобактера в зависимости от стадии развития и от источника азотистого питания.

Исследовали кислоторастворимые нуклеотиды у посевной культуры (2-суточная) Az. vinelandii и у азотфиксирующей культуры, находящейся в латентной (10 час.), логарифмической (24 час.) и в стационарной фазах развития, аналогично ранее описанному способу ([1],[2]). В стационарной фазе азотобактер выращивался на молекулярном (36 час.) и на аммонийном (30 час.) азоте присутствии радиоактивного фосфора (0,5 милликюри $K_2HP^{32}O_4$ на 1 л). Кислоторастворимые нуклеотиды экстрагировали из свежевыращенной бактериальной массы 5% трихлоруксусной кислотой (ТХУ). Из ТХУ-экстракта нуклеотиды адсорбировали на активированный уголь марки «Карбораффин» (Чехословакия) с последующей их элюцией (до 5 раз), 50% этанолом, содержащим 1% аммиака. Из полученного раствора нуклеотиды выделяли в виде бариевых солей ([2а]).

Разделение кислоторастворимых нуклеотидов проводили с помощью ионообменной хроматографии на смоле Дауэкс-1 (10×, 200—400 меш, формиатная форма, размеры колонки 15—18 см × 0,8—1 см², объем фракций 5 мл, скорость течения 0,5 мл/мин). Применяли метод градиентной элюции в муравьинокислой системе Халберта и др. ([3]) в модификации Шмитца ([4]). Смешивающий объем равен 250 мл. Элюирующие растворы пропускали в последовательности и в концентрациях, указанных на рис. 1. На основании оптических плотностей всех нуклеотидных фракций, измеренных при $\lambda = 260$ mμ на СФ-4, строили абсорбционную кривую элюции. При измерении удельной активности P^{32} нуклеотидов использовали методические приемы и расчетные коэффициенты, приведенные в предыдущей работе ([2б]). Фракции, соответствующие определенному пику, объединяли, и нуклеотиды адсорбировали на уголь с последующей их элюцией аммиачным этанолом. Сгущенные до небольшого объема или досуха элюаты использовали для дальнейших анализов нуклеотидов. Идентификацию нуклеотидных компонентов проводили на основании расположения пиков на кривой элюции ([3], [4]), по величинам отношений абсорбции при разных длинах волн: $\varepsilon_{275}/\varepsilon_{260}$ ([3]), $\varepsilon_{250}/\varepsilon_{260}$ и $\varepsilon_{270}/\varepsilon_{260}$, по данным хроматографии на бумаге до и после кислотного гидролиза нуклеотида, по ультрафиолетовым спектрам в кислых и щелочных элюатах с бумаги ([5]), по определению лабильного и общего фосфора ([6]), рибозы или другого углевода ([7]) и азотистого основания при сравнении с известными стандартами. В случае обнаружения неоднородности пика применяли технику повторного ионообменного хроматографирования смеси нуклеотидов на Дауэкс-1 в муравьиноаммониевой системе ([3], [4]). Хроматографию а бумаге проводили в двух смесях растворителей: 1) изопропанол — соляная кислота — вода (97 : 25 : 28) (8), в которой хорошо разделялись уриновые основания, цитидиловая и уридиловая кислоты, полученные осле гидролиза (1 N HCl, 1 час при 100°), и 2) пропанол — аммиак — вода 0 : 30 : 10) (9), в которой разделялись моно-, ди- и трифосфаты одних и тех е нуклеозидов; для этой цели эффективно использовали также и электро- орез на бумаге в боратном буфере (10).

С помощью хроматографии на анионообменной смоле и на бумаге кис- оторастворимые нуклеотиды удалось разделить на ряд индивидуальных



ис. 1. Оптическая плотность кислоторастворимых нуклеотидов и удельная активность P^{32} у Azotobacter vinelandii на молекулярном азоте. Зоны *а* и *б* — оптическая плот- ость пептидов у Az. vinelandii на молекулярном азоте. (Значения пиков нуклеотидов см. в табл. 1).

омпонентов, 14 из которых было окончательно идентифицировано, а имен- ю: АМФ, АДФ, АТФ — аденозин-5′-моно, ди- и трифосфаты; ГМФ, ГДФ, ТФ — гуанозин-5′-моно-, ди- и трифосфаты; УМФ, УДФ, УТФ — ури- ин-′5-моно-, ди- и трифосфаты; ИМФ — инозин-5′-монофосфат; ЦМФ, ТФ — цитидин-5′-моно- и трифосфаты; УДФАГ — уридиндифосфатаце- илглюкозамин; УДФГ (гал) — уридиндифосфатглюкоза (или галактоза).

Кроме того, было выявлено 4 компонента предположительной природы оис. 1 X_1— X_4). Пики X_1 и X_3, являющиеся, по-видимому, дифосфопири- иннуклеотидом (ДПН) и трифосфопиридиннуклеотидом (ТПН), бы- и идентифицированы по положению на абсорбционной кривой элюции, также по изменению их спектров при 325 мμ в присутствии цианида 1). X_2— вещество, которое ввиду малых количеств не могло быть точно дентифицировано. Пик X_4 располагался на колонке в виде оранжевого ольца и был идентифицирован по последовательности элюции как флавин- ононуклеотид (ФМН?). Два пика (*VII* и *VIII*) выявляли себя как производ- ые уридиловой кислоты по характеру абсорбционного спектра и по поведе- ию на бумажной хроматограмме после гидролиза 1 N HCl. Было установле- о, что молярные соотношения урацил — лабильный фосфор — общий фосфор 1 : 1 : 2) в этих фракциях соответствовали УДФ. На основании мягкого ислотного гидролиза (0,01 N HCl 5 мин. при 100°) были идентифицирова- ы УДФАГ по ацетилглюкозамину (12) и УДФГ (гал) по гексозе, обнару- кенной антроновым методом (7). Кроме того, реакция Дише (13) на уроно- ые кислоты также была положительной, что указывало на то, что среди ридиндифосфатпроизводных не исключено присутствие уридиндифос- ратгексуроновых кислот (УДФГК). После гидролиза (1 N HCl, 1 час ри 100°), ЦТФ и УДФ, содержащиеся в общем пике — *X* — *XI*, азделяли в виде ЦМФ и УМФ хроматографически на бумаге в смеси зобутанол — соляная кислота — вода; при этом в ультрафиолете обна- уживали лишь следы ЦМФ (соответственно ЦТФ). При расчете количест- енного содержания отдельных нуклеотидов азотобактера пользовались оэффициентами молярных экстинкций, приведенными в литературе (3-5,). Из данных табл. 1 видно, что количественный и качественный состав

Таблица 1

Количество и удельная активность P^{32} кислоторастворимых нуклеотидов Azotobacter vinelandii

Номер пика на рис. 1	Нуклеотиды	В посевной культуре колич.	В латентной фазе колич.	В логарифмич. фазе колич.	В стационарной фазе			
					на N_2		на N_4^+	
					колич.	уд. акт.	колич.	уд. акт.
II	АМФ	1,48	1,05	1,20	1,58	180	2,03	220
VI	АДФ	1,21	3,00	2,90	1,31	327	1.37	362
XII	АТФ	0,80	3,86	2,83	0,92	448	1,26	501
V	ИМФ	0,32	0,26	0.22	0,37	172	0,50	208
III	ГМФ	0,50	0,30	0,34	0,48	156	0.32	197
IX	ГДФ	0,26	0,37	0.30	0,26	291	0,20	315
XIII	ГТФ	0,18	0,52	0,31	0,21	402	0,12	483
I	ЦМФ	0,32	0,48	0.52	0,35	123	0,20	176
	ЦДФ	0	следы	следы	0	—	0	—
XII	ЦТФ	0,10	0,31	0,28	0,10	—	0,07	—
IV	УМФ	0,38	0,27	0,30	0,40	168	0,52	200
IX	УДФ	0,40	0,15	0,10	0,45	305	0,56	339
XIV	УТФ	0,20	0.51	0,58	0,23	410	0,31	474
VII	УДФАГ	0,37	0,52	0,50	0,35	280	0,48	302
VIII	УДФГ	0,26	0,40	0,44	0,30	300	0,43	333
X_1	ДПН	0,20	0,30	0,36	0,28	—	0,20	—
X_2	ТПН	0,25	0,43	0,40	0,21	—	0,26	—
X_3	Адениловые производные	—	+	+	±		±	
X_4	ФМН (?)	±	++	++	+		+	
VIII	УДФГК	—	+	+	±		+	
	Нуклеозидмонофосфаты	3,00	2,36	2,58	3,18	—	3,57	—
	Нуклеозиддифосфаты	2,70	4,74	4,60	2,95	—	3,24	
	Нуклеозидтрифосфаты	1,53	5,63	4,40	1,67	—	2,02	—
	Всего	7,23	12,73	11,58	7,80	—	8,83	—

Примечание. Количество — в микромолях на 1 г сухого веса бактерий; удельная активность P^{32} — в импульсах в минуту на 1 μг P.

нуклеотидов и их производных зависит от возраста культуры. В конце латентной фазы, т. е. в период, предшествующий клеточному делению, количественное содержание и качественный набор свободных нуклеотидов азотобактера существенно увеличивается по сравнению с посевной культурой.

В латентную фазу развития равновесие между нуклеозидтри- и дифосфатами явно сдвинуто в сторону нуклеозидтрифосфатов. В период активного роста и размножения (логарифмическая фаза) устанавливается примерное равновесие между нуклеозидди- и трифосфатами, тогда как с замедлением синтетических процессов в клетке (стационарная фаза) начинают количественно преобладать нуклеозиддифосфаты. Уместно отметить, что доля нуклеозидмонофосфатов от общего количества свободных нуклеотидов при старении культуры увеличивается, т. е. что в процессе развития происходит уменьшение степени фосфорилированности нуклеотидных компонентов. При анализе состава свободных нуклеотидов азотобактера видно, что адениловые компоненты заметно преобладают над уридиловыми и гуаниловыми. Обращает на себя внимание почти полное отсутствие в исходной культуре и в стационарной фазе азотобактера ЦДФ и ЦТФ, что согласуется с данными ряда авторов для других объектов (^{3,4}). В латентной и логарифмической фазах наблюдается несколько повышенное содержание ЦМФ и ЦТФ по сравнению с посевной культурой. Количество уридиловых производных (УДФАГ, УДФГ) достигает значительной величины перед началом размножения и сохраняется на высоком количественном уровне в течение логарифмической фазы развития. В стационарной фазе происходит заметное снижение содержания УДФГ и УДФАГ, тогда как количество УДФ, напротив, резко возрастает. Не исключено, что эти компоненты вовле-

ются в активный синтез полисахаридов капсулы азотобактера, в составе
торых в стационарную фазу развития увеличивается содержание глю-
зы и глюкозамина (14).

Наблюдаемые нами количественные изменения индивидуальных нуклеоти-
в и их производных в цикле развития азотобактера обусловливаются, по
ей вероятности, степенью их функциональной значимости в определенные
риоды жизнедеятельности. Количественное содержание кислотораство-
мых нуклеотидов азотобактера, выращенного на молекулярном и аммо-
йном азоте и находящегося в одной и той же фазе развития (стационарная)
ачительно варьирует в зависимости от источника азотистого питания
абл. 1). Возможно, что превышение количества уридиловых нуклеотидов
их производных у азотобактера, выращенного на аммонийном азоте, по
авнению с азотфиксирующей культурой обусловливает более интенсив-
ый синтез полисахаридов у первой культуры (14). Большее количество
тидиловых компонентов у азотфиксирующей культуры по сравнению
аммонийной, по-видимому, сопряжено со спецификой их фосфолипидно-
обмена. Количественное преобладание адениловых нуклеотидов у
льтуры на аммонийном азоте по сравнению с азотфиксирующей куль-
рой, связано с повышенным уровнем обмена веществ у первой (15). Кроме
го, как видно из табл. 1, удельная активность P^{32} нуклеотидных компо-
нтов у культуры с подавленной азотфиксацией значительно выше, чем
азотфиксирующей, что может указывать на усиление метаболизма сво-
дных нуклеотидов при выращивании азотобактера на аммонийном азоте.
ысокая удельная активность P^{32} ди- и трифосфатов кислоторастворимых
клеотидов в период формирования нуклеиновых кислот, и особенно РНК
), свидетельствует об их участии в биосинтезе последней.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Н. Зайцева, А. Н. Белозерский, В. Я. Быховский, Микро-
ология, **28**, 675 (1959). [2]а) Г. Н. Зайцева, А. Н. Белозерский, Л. П.
овожилова, Биохимия, **24**, № 6 (1959); б) **25**, № 1 (1960). [3] R. Hurlbert,
Schmitz et al., J. Biol. Chem., **209**, 1, 23, 41 (1954). [4] H. Schmitz,
ochem. Zs., **325**, 555 (1954). [5] G. H. Beaven E. R. Holiday et al.,
e Nucleic acids, Acad. press, N. Y., 1955, p. 493. [6] H. Weil-Malherbe,
H. Green, Biochem. J., **49**, 286 (1951). [7] Г. Н. Зайцева, Т. П. Афа-
асьева, Биохимия, **22**, 1035 (1957). [8] G. Wyatt, Biochem. J., **48**, 584 (1951).
C. S. Hanes, F. A. Isherwood, Nature, **164**, 1107 (1949). [10] D. Burke,
Foster, Chem. Industry, 94 (1955). [11] S. P. Colowick, N. O. Kaplan,
M. Ciotti, J. Biol. Chem., **191**, 447 (1951). [12] Б. Н. Гладышев, Биохимия, **21**,
8 (1956). [13] Z. Dische, J. Biol. Chem., **167**, 189 (1947); Arch. Biochem., **16**, 409 (1948).
Г. Н. Зайцева, А. Н. Белозерский, Микробиология, **27**, 416 (1958);
Н. Зайцева, А. Н. Белозерский, Т. П. Афанасьева, там же, **28**,
(1959). [15] А. Н. Белозерский, Г. Н. Зайцева и др., там же, **26**, 409
957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

БИОХИМИЯ

Д. Ф. СОКОЛОВ

БИОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СОСТАВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЛЕСНОГО ОПАДА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 20 VIII 1959)

Интенсивность разложения и минерализации опада древесно-кустарниковой лесной растительности зависит как от условий среды (температура, осадки, аэрация), так и от химических свойств его. Немалую роль в этом сложном процессе играет подвижность отдельных соединений, входящих в органо-минеральный комплекс вещества (углеводы, аминокислоты, неорганические соединения). Так, при повышенном выщелачивании из опада солей кальция и магния, в особенности в начальной стадии распада его, происходит некоторая заторможенность биохимических реакций ([2],[3]).

Трансформация органических остатков зависит не только от химического состава субстрата ([9]), но не в меньшей степени и от соотношений между органическими компонентами и неорганическими соединениями исследуемого материала ([4-8]).

Для выяснения ряда вопросов нами были проведены лабораторные и полевые опыты (на маломощном черноземе) по разложению листьев дуба черешчатого и клена остролистного. Полевой опыт был заложен в молодой лесной полосе на б. Деркульской научно-исследовательской лесной станции Института леса АН СССР. В засушливое время опытные делянки поливались через каждые 10 суток речной водой из расчета 200 м^3/га.

С увеличением разложения растительных остатков в них уменьшается актуальная кислотность, относительное и абсолютное содержание углеродсодержащих веществ и, как следствие этого, увеличивается процентное содержание азотистых и зольных соединений (табл. 1).

Таблица 1

Влияние процессов разложения листьев дуба и клена на качественные их изменения. Взято по 100 г листьев на сосуд (из расчета на абсолютно сухое вещество) или по 50 г каждой породы в смеси

Вариант опыта	pH (водная суспензия)			C			N			Зольные вещества		
	а	*б*	*в*	*а*	*б*	*в*	*а*	*б*	*в*	*а*	*б*	*в*
Листья дуба	5,9	Не опр.	7,7	51,03	Не опр.	41,51	0,918	Не опр.	1,418	6,83	Не опр.	13,08
То же по почв. фону	5,9	6,2	6,8	51,03	50,16	42,68	0,918	1,241	1,353	6,83	10,02	16,1
Листья клена	5,95	Не опр.	8,3	47,20	Не опр.	43,35	0,873	Не опр.	1,371	8,28	Не опр.	15,61
То же по почв. фону	5,95	7,0	7,8	47,20	46,11	42,05	0,873	1,358	1,347	8,28	12,94	20,2
Листья дуба и клена	5,95	Не опр.	8,2	49,11	Не опр.	43,38	0,896	Не опр.	1,436	7,57	Не опр.	14,96
То же по почв. фону	5,95	6,6	7,6	49,11	48,03	41,44	0,896	1,197	2,140	7,57	12,56	10,96

Примечания. 1. *а* — исходное вещество; *б* — вещество, подвергнутое разложению в течение 100 дней и *в* — в течение 305 дней. 2. В сосудах по почвенному фону анализом учитывались только органо-минеральные вещества растительных остатков. 3. C, N и зольные вещества определялись в процентах на сухую массу.

Наибольшая потеря углеродсодержащих веществ за время опыта (через 5 дней) выявлена в листьях дуба: в сосудах без почвенного фона потеряно ,7% С; в сосудах с почвой 16,4% от исходного его содержания. Наи- ньшая потеря этого компонента отмечается в листьях клена (8,2—10,2%). еднее положение занимают сосуды со смесью из листьев дуба и клена ,5—15,6%). Наиболее благоприятные условия в накоплении азота в злагающейся органической массе установлены в сосудах с листьями

Таблица 2

менение группового состава в растительных остатках при их разложении и минерализации (в процентах на сухую массу)

Вариант опыта	Воднорастворимые вещества (сухой обеззол. остаток)	Вещества, экстрагир. спирто-бензолом (1 : 1)	Гемицеллюлозы	Целлюлоза	Трудно гидролиз. остаток (кутин, лигнин, и пр.)	Белковые вещ. (N×6,25)	Зольные вещ.	Сумма
стья дуба	$\frac{25,42}{12,00}$	$\frac{6,15}{4,23}$	$\frac{11,40}{11,59}$	$\frac{16,92}{9,17}$	$\frac{16,34}{34,09}$	$\frac{4,72}{8,76}$	$\frac{6,83}{13,08}$	$\frac{87,78}{92,92}$
же по почв. фону	10,93	4,00	9,43	15,64	31,62	7,88	16,10	95,60
стья клена	$\frac{26,30}{9,40}$	$\frac{12,57}{5,25}$	$\frac{10,99}{10,26}$	$\frac{16,57}{10,28}$	$\frac{13,60}{32,11}$	$\frac{4,44}{8,73}$	$\frac{8,28}{15,61}$	$\frac{92,75}{91,64}$
же по почв. фону	7,70	5,34	7,87	13,43	30,03	7,71	20,20	92,28
стья дуба и клена : 1)	$\frac{25,86}{10,10}$	$\frac{9,36}{3,93}$	$\frac{11,20}{9,76}$	$\frac{16,75}{9,91}$	$\frac{14,97}{33,77}$	$\frac{4,58}{8,45}$	$\frac{7,55}{14,96}$	$\frac{90,27}{90,88}$
же по почв. фону	8,17	4,45	7,05	12,33	30,62	7,68	19,92	90,22

Примечания. 1. Химический анализ растительного материала проведен по ме- дике Н. П. Бельчиковой (1). 2. Над чертой — данные для листьев при закладке ыта, под чертой — данные для полуразложившейся массы при снятии опыта; в ва- антах с почвенным фоном приведены данные при снятии опыта.

ба и клена по почвенному фону. Относительное содержание азота пре- шает первоначальное его количество в 2,4 раза. В других же вариантах ыта содержание азота возрастает только в 1,47—1,60 раза. При этом сле- ет отметить, что увеличение азота в однородном материале, во-первых, сколько больше в сосудах без почвенного фона, чем по фону, и, во-вто- ых,— выше в сосудах со смесью из листьев дуба и клена, чем в сосудах с стьями дуба и клена по отдельности.

С разложением органических остатков резко уменьшаются в них органо- инеральные вещества, причем в сосудах по почвенному фону для всех риантов опыта несколько заметнее, чем в сосудах без фона (табл. 2).

Уменьшение относительного содержания гемицеллюлоз (пентозаны, ксопентозаны, гексозы, полиурониды), в отличие от водорастворимых единений, не превышает полуторного количества от их первоначального держания.

Поведение веществ группы целлюлоз при разложении остатков в ука- нных условиях несколько отлично от гемицеллюлоз. По почвенному фону держание их снижается в 1,2 раза, а по отношению к группе гемицеллю- з, наоборот, возрастает в 1,7 раза.

Относительное содержание лигнинного остатка значительно возрастает счет подвижных форм углеводов и веществ, экстрагируемых спирто- нзольной смесью, количество которых к концу опыта снижается в 1,5— раза.

Почти одинаково разложились за время полевого опыта листья дуба 1,9%) и листья клена (31,5%). Смесь из листьев этих пород разложилась минерализовалась слабее (13,4%), чем листья каждой породы в отдель- ости. С уменьшением распада дубово-кленовых листьев уменьшается в их потеря водно-растворимых органоминеральных веществ (табл. 3).

Таблица 3

Изменение общего содержания и группового состава органического вещества растительных остатков при их разложении и минерализации (в граммах)

	Листья дуба (*а*)	Подстилка из листьев дуба (*б*)	Потери (*а* — *б*)		Листья клена (*а*)	Подстилка из листьев клена (*б*)	Потери (*а* — *б*)		Листья дуба и клена (*а*)	Подстилка из листьев дуба и клена (*б*)	Потери (*а* — *б*)	
			в г на делянку	в % к исх. содерж.			в г на делянку	в % к исх. содерж.			в г на делянку	в % от исх. содерж.
Внесенное на делянку или оставш. на ней сух. вещество	4081	2781	1300	31,9	4056	2778	1278	31,5	4068	3525	543	13,4
Водорастворимые вещества	1157	568	589	50,9	1182	546	636	53,8	1169	824	345	29,5
Зольные элементы	120	61	59	49,1	115	49	66	57,3	117	85	32	27,4
Сахара	41	16	25	61,0	37	22	15	40,6	39	29	10	25,6
$C_{общ.}$	455	245	210	46,2	473	218	255	53,1	464	309	155	33,4
$N_{общ}$	7	4	3	42,8	7	4	3	42,9	7	5	2	28,6
Вещества спирто-бензольной фракции	251	140	111	44,2	510	288	222	43,5	381	245	136	35,7
Гемицеллюлозы	465	408	57	12,2	446	403	43	9,6	456	501	+45	+10,0
Клетчатка	690	464	244	35,4	672	409	263	39,2	681	536	145	21,3
Трудно гидролизуемый остаток (лигнин, кутин)	667	535	132	19,8	551	502	49	8,9	609	657	+48	+ 7,9
Белковые вещества	193	161	32	16,6	180	157	23	12,8	186	201	+15	+ 8,1
Сумма органических веществ	3303	2215	1088	32,9	3426	2256	1170	34,1	3365	2879	486	16,9

Примечание. Количество всех исследованных веществ определено в случае *а* при закладке опыта, в случае *б* — при снятии опыта через 2,5 мес.

Обращает на себя внимание содержание в разлагающихся растительных остатках заметного количества редуцирующих сахаров; очевидно, с потреблением и выщелачиванием их атмосферными осадками идет пополнение запаса этих соединений (хотя в меньших размерах) за счет энзиматического расщепления и гидролиза более сложного по составу углеводного комплекса. Относительное содержание редуцирующих сахаров значительно уменьшилось только в листьях-подстилке дуба. В листьях-подстилке клена, а также и в смеси из листьев-подстилки дуба и клена снижение это достигает незначительных величин, хотя потеря составляет для первого 40,6%, для второго 25,6% от исходного их количества. Это говорит о том, что скорость распада редуцирующих сахаров соответствует средней скорости разложения органических остатков.

Группа веществ спирто-бензольной фракции, а также целлюлоза в листьях дуба и клена, взятых в отдельности, разлагались и минерализовались с одинаковой скоростью.

Процесс разложения и минерализации смешанных листьев шел замедленно, и на фоне несколько пониженной потери органо-минеральных веществ в сравнении с листьями каждой породы в отдельности имело место некоторое увеличение относительного содержания гемицеллюлоз, трудно гидролизуемых соединений и азота белков. Таким образом, при смешении растительных остатков различных пород скорость превращения органического вещества как в целом, так и для отдельных соединений заметно изменилась.

Следовательно, большая потеря органических веществ, учтенных биохимическим анализом, обнаружена у листьев-подстилки клена и, наоборот, меньшая — в листьях-подстилке дуба и клена.

По продуцированию углекислоты, как это установлено дополнитель- ми исследованиями сезонной динамики разложения и минерализации ганических остатков, на первом месте стоит делянка с листьями дуба, на торой образован, благодаря атмосферным осадкам и дополнительному ливу, более плотный слой подстилки, предохраняющий в какой-то мере усиленного испарения влаги как из самой разлагающейся массы, так и поверхностных слоев почвы.

Делянка с листьями клена по интенсивности дыхания занимает второе сто. С ее поверхности в единицу времени выделяется в 4,8 раза больше $_2$, чем с контрольной делянки, и в 1,4 раза меньше, чем с делянки с ли- ями дуба.

Прямой зависимости между количеством выделяющейся углекислоты и терей органического вещества при разложении и минерализации расти- льных остатков в природных условиях обнаружить не удалось.

Лаборатория лесоведения
Академии наук СССР

Поступило
20 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. М. Кононова, Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изу- ния, Изд. АН СССР, 1951. [2] С. П. Кравков, Растворимые в воде продукты раз- кения растительных остатков и процессы взаимодействия их с почвой, Из агроном. лаб. б унив., 1913. [3] А. А. Роде, Почвоведение, М., 1955. [4] Е. В. Рунов, Ф. Соколов, Тр. Инст. леса АН СССР, **30** (1956). [5] Е. В. Рунов, Д. Ф. Со- лов, Тр. Инст. леса АН СССР, **37** (1958). [6] Е. В. Рунов, Д. Ф. Соколов, ол. МОИП, **63** (1) (1958). [7] Д. Ф. Соколов, ДАН, **95**, № 6 (1954). [8] Д. Ф. Со- лов, Бюл. МОИП, **62** (5) (1957). [9] W. Broadfoot, W. Pierre, Soil sci., 329 (1939).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Н. СЛАДКОВ

О НЕКОТОРЫХ ИСКОПАЕМЫХ СПОРАХ ПАПОРОТНИКООБРАЗНЫХ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 31 VII 1959)

При спорово-пыльцевых анализах юрских осадочных пород Якутии весьма нередко, хотя обычно и в небольшом числе, регистрируются очень характерные морфологически ископаемые споры радиального строения, определяемые по атласу Н. А. Болховитиной (¹) как Leiotriletes bujargiensis Bolch. и L. incertus Bolch. (рис. 1).

Очень характерен тип деформации этих ископаемых спор: при фоссилизации они претерпели смятие с полюсов; поэтому контуры исследованных спор всегда округлые или округло-треугольные, точка соединения лучей щели разверзания (иными словами — проксимальный полюс) всегда лежит в центре или очень близко от центра уплощенной споры. Это было отмечено у спор на десятках препаратов, приготовленных в результате обработки многих юрских проб, подвергнутых спорово-пыльцевому анализу. Обычно споры уплощены столь сильно, что внутреннюю полость наблюдать не удается, и трудно решить, какие из морфологических признаков, свойственных этим спорам, следует приписать оболочке проксимальной стороны споры, а какие — оболочке ее дистальной стороны. Постоянный тип деформации этих спор при фоссилизации (сплющивание с полюсов) указывает на то, что оболочки их характеризовались наличием экваториальной границы, т. е. строение и характер поверхности оболочки проксимальной стороны споры отличались от таковых дистальной стороны (³).

В числе прочих признаков этих спор Н. А. Болховитина (¹) отмечает, что у обоих этих видов «между лучами щели заметны более плотные темно-желтые участки экзины». Как показывают зарисовки спор (рис. 1), контуры этих уплотненных участков экзоспория не образуют трехлучевую звезду, сопутствующую краям лучей щели разверзания, что иногда можно наблюдать у спор папоротникообразных, а имеют близкие к округлым (рис. 1 *а*, *в*) или неправильные (рис. 1*б*) очертания. Более того, концы лучей щели разверзания могут выходить за контуры этих уплотненных участков (рис. 1 *в*). Все это ставит под сомнение принадлежность уплотненных участков экзоспория оболочке проксимальной стороны споры. Не лишено основания предположение, что уплотненные участки экзоспория свойственны приполярным участкам оболочек дистальной стороны спор, а контуры лучей щели разверзания лишь накладываются на уплотненный экзоспорий дистальной стороны при уплощении спор при фоссилизации. Однако именно этот тип деформации (сплющивание с полюсов), присущий спорам L. bujargiensis Bolch. и L. incertus Bolch. и приводящий к исчезновению внутренней полости споры, долгое время не позволял проверить это предположение.

В 1958 г. Г. К. Земсковой были привезены для спорово-пыльцевого анализа из бассейна р. Моторчуны (Якутская АССР) среднеюрские слабо сцементированные песчаники. В некоторых из этих образцов, подготовленных к анализу обычным сепарационным методом, сохранность ископаемых спор

пыльцы оказалась исключительно хорошей, резко отличающейся от обыч-
й сохранности мезозойских спор и пыльцы. Многие споровые и пыльце-
е зерна оказались хотя и минерализованными, но почти не деформиро-
нными и сохранившими объемность. Среди таких хорошо сохранившихся
ор были и споры, которые при рассмат-
вании их в полярных положениях ока-
лись типичными Leiotriletes bujargiensis
lch. или L. incertus Bolch. Но отличная
хранность спор позволила рассмотреть
в различных (а не только в полярных)
ложениях на препаратах.

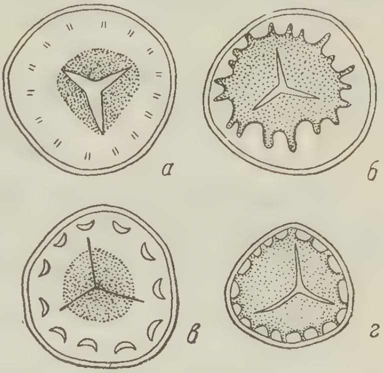
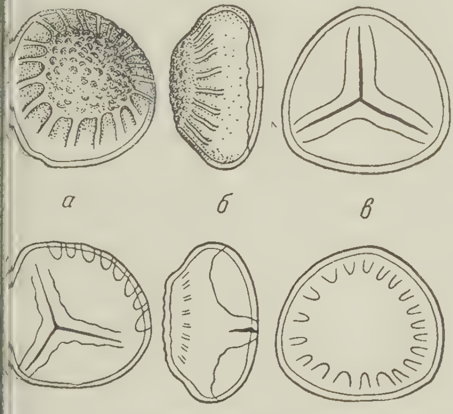


Рис. 1. Ископаемые юрские споры: *а* и *б* — Leiotriletes bujargiensis Bolch., *в* и *г* — Leiotriletes incertus Bolch. По (1)

На рис. 2 приводятся зарисовки одной
таких спор в разных положениях и
и разных установках микроскопа на
зкость. Изучение таких ископаемых спор
сравнение зарисовок рис. 1 и рис. 2
еждают нас в том, что L. bujargiensis
lch. и L. incertus Bolch.— споры одного
того же растения, в различной степени
формированные и минерализованные
и фоссилизации. Морфологические осо-
нности спор этого растения позволяют
м представить себе возникновение при уплощении и минерализации
ких спор как характерных признаков спор L. bujargiensis, так и
incertus. Следует отметить также, что Н. А. Болховитина (1) подчеркивает близость этих двух форм ископаемых спор по основным морфологическим признакам.



с. 2. Ископаемая юрская спора Hete-
lateritriletes incertus (Bolch.) comb. n.
рхний ряд: спора в различных положе-
ях — близком к дистально-полярному
, близком к экваториальному (*б*) и в
оксимально-полярном (*в*). Нижний ряд:
ора зарисована в тех же трех положе-
ях, но тубус микроскопа опущен на 8 μ
(*а* и *в*) и на 12 μ (*б*)

Исследованные ископаемые споры в полярных положениях имеют округло-треугольные очертания. Дистальная сторона споры куполообразновыпуклая, проксимальная сторона пирамидально-трехгранная, слабо выпуклая, почти плоская, нередко вмятая. В приполярной области оболочки дистальной стороны находится более или менее округлый в очертаниях, слегка приподнятый участок мелкобугорчатого более темного (и плотного?) экзоспория, от которого к экватору споры радиально расходятся планкообразные повышенные участки оболочки, разделенные понижениями. Поверхность оболочки проксимальной стороны споры гладкая; вдоль лучей щели разверзания заметны узкие полосы (утолщения экзоспория?).

Как следует из приведенного описания, исследованные ископаемые
оры не могут быть отнесены к подгруппе Leiotriletes Naum. по морфо-
афической классификации спор и пыльцы, разработанной С. Н. Наумо-
й (2). По-видимому, и Н. А. Болховитина (1) не случайно назвала один
двух упоминавшихся выше описанных ею видов спор — Leiotriletes
certus, выразив тем самым сомнение в правильности отнесения таких
ор к этой подгруппе.

Споры эти обнаруживают различия в характере поверхности оболочки
стальной и проксимальной стороны и могут быть отнесены к подгруппе

Heterolateritriletes Sladk., предложенной нами (3) в дополнение к подгру
пам группы Triletes R. классификационной системы С. Н. Наумовой.

Поскольку оба названия, ставшие синонимами (Leiotriletes bujargie
sis Bolch. и L. incertus Bolch.), были опубликованы одновременно, то во
пользуемся одним из них и предложим называть споры, о которых выш
шла речь, Heterolateritriletes incertus (Bolch.) comb. n.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Болховитина, Атлас спор и пыльцы из юрских и нижнемеловых отл
жений Вилюйской впадины, Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 2 (1956). [2] С. Н. Наум
ва, Споры и пыльца углей СССР, Тр. XVII сессии Междунар. геол. конгр., М., 1939
[3] А. Н. Сладков, ДАН, **129**, 5 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. А. АДМИРАЛЬСКАЯ

ОПЛОДОТВОРЕНИЕ, РАЗВИТИЕ ЗАРОДЫША И ЭНДОСПЕРМА У АЛЛОПОЛИПЛОИДНОЙ ФОРМЫ ПЕРЕЧНОЙ МЯТЫ (MENTHA PIPERITA L.)

(Представлено академиком Н. В. Цициным 26 VIII 1959)

Аллополиплоидная форма производственной перечной мяты была полу ена в 1956 г. в целях селекции (²). Исходная форма характеризуется вы окой степенью стерильности и размножается в производстве вегетативно. ллополиплоидная форма является сравнительно высоко фертильной.

Развитие пыльцевого зерна и зароды евого мешка у этой формы описано нами анее (¹). В настоящей работе приводится ито-эмбриологическое описание оплодо орения и развития зародыша и эндо ерма при искусственном опылении.

Процесс оплодотворения у представи елей рода Mentha никем не описан. По азвитию зародыша и эндосперма имеются анные в работах Шнарфа (⁵), Раттл (⁴) и иммельбаура и Хиндеса (³).

Время течения прогамной фазы опло отворения изменяется в пределах от 5 до 9 час. Вначале в зародышевый мешок роникает только одна пыльцевая трубка, осле начала двойного оплодотворения зародышевый мешок может проник уть добавочная пыльцевая трубка. Пыль евая трубка попадает в семяпочку че ез микропиле и изливает свое содержи ое в полость зародышевого мешка че ез синергиду. Пыльцевая трубка при осит в зародышевый мешок пару спер иев; вегетативное ядро к этому времени олностью разрушается.

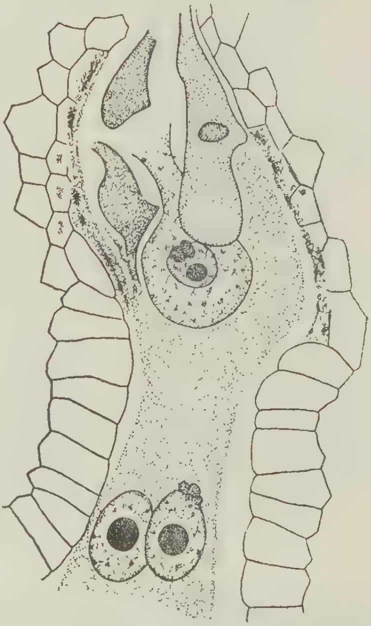


Рис. 1. Микропилярная часть зародышевого мешка в момент начала двойного оплодотворения. Окраска по Фельгену. Увел 10 × 90

После установления контакта между дром яйцеклетки и мужским ядром рис. 1) последнее набухает, округляется, нем образуется ядрышко (рис. 2 *а*). Картины тесно соприкасающихся ужского и женского ядер встречаются на всех удачных препаратах плодотворения семяпочек до первого деления зиготы (рис. 2 и 3).

Тройное слияние наступает несколько позднее сингамии, так как в мо ент начала двойного оплодотворения полярные ядра находятся на значи ельном расстоянии от яйцевого аппарата.

Митоз первичного ядра эндосперма можно наблюдать начиная с 7 часа осле опыления (рис. 2*а*), а митоз зиготы — через 2 суток после опыления рис. 4*а*).

Эндосперм у мяты клеточный, его развитие отличается рядом особенностей, связанных с образованием эндоспермальных гаусторий. При первом делении клеточная перегородка закладывается поперек (рис. 2*а*). Из двух сформировавшихся клеток нижняя превращается в двуядерную халазальную гаусторию (рис. 2*б*), которая в дальнейшем прогрессивного развития не получает. Верхняя клетка делится вдоль, а потом поперек (рис. 2 *б*, *в*). Продольная перегородка в микропилярной части не закладывается, и поэтому здесь образуется двухъядерный ценоцит, развивающийся в микропилярную гаусторию. Две другие клетки дают начало собственно эндосперму. Микропилярная гаустория получает прогрессивное развитие Она образует вырост в область яйцевого аппарата, куда мигрируют и ее ядра (рис. 3). Гаустория разрастается в микропилярном и халазальном направлениях за счет разрушения прилегающих клеток семяпочки, отграничиваясь от эндосперма лишь слоем клеток тапетума. Тапетум позднее разрушается, и гаустория оказывается в контакте с собственно эндоспермом. По мере дальнейшего развития зародыша и эндосперма она дегенерирует. В зрелом семени зародыш оказывается окруженным 2—3 слоями клеток эндосперма.

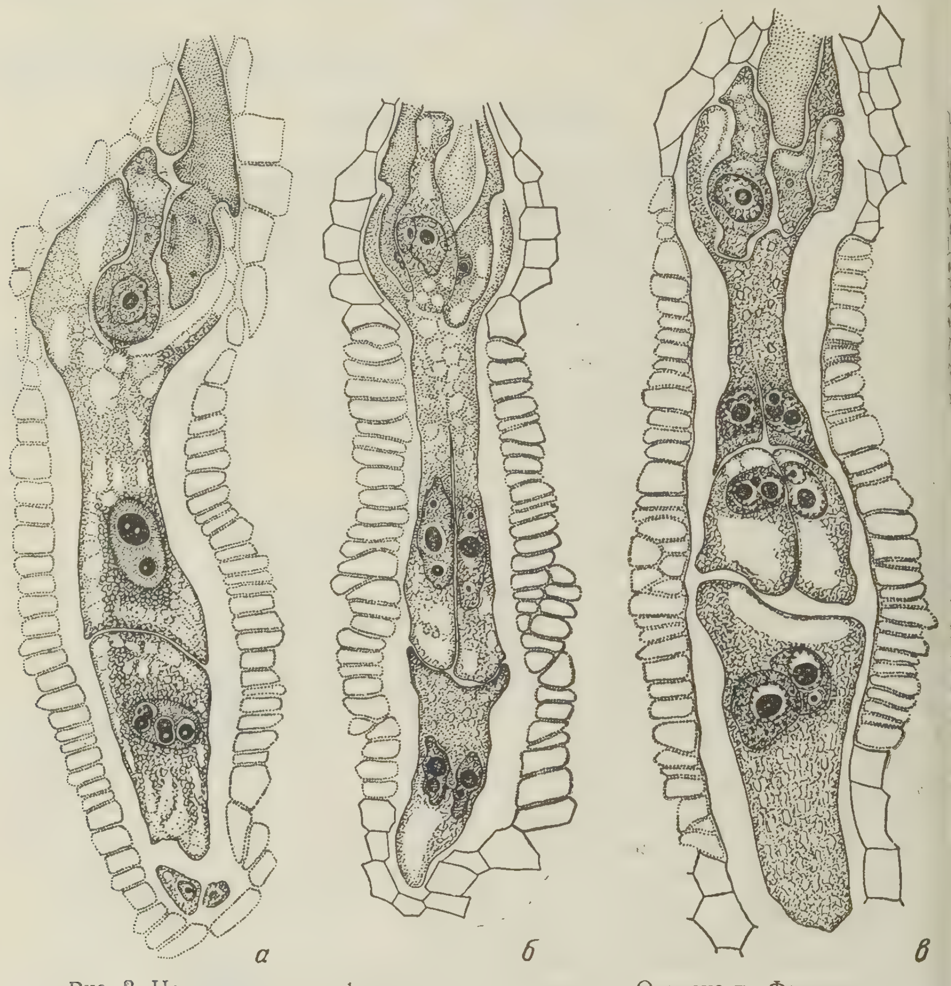
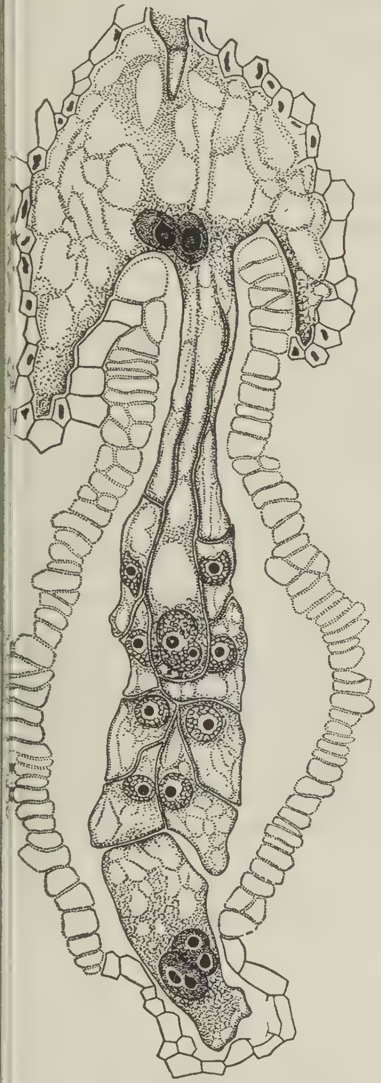


Рис. 2. Начальные этапы формирования эндосперма. Окраска по **Фельгену.** Увел. 7 × 100

Одновременно с началом образования микропилярной гаустории на апикальном конце зиготы образуется вырост (рис. 2 *в*), который внедряет-

в область формирования собственно эндосперма. В этот вырост перехо-
т цитоплазма и формирующееся ядро зиготы (рис. 3).

Зародыш развивается по типу Cruciferae (рис. 4). Через 7—8 суток после
ыления начинается дифференциация зародыша, через 10—12 суток



с. 3. Формирующаяся зигота в
ужении восьмиклеточного собствен-
эндосперма, микропилярная и ха-
альная эндоспермальные гаустории.
раска по Фельгену. Увел. 7 × 100

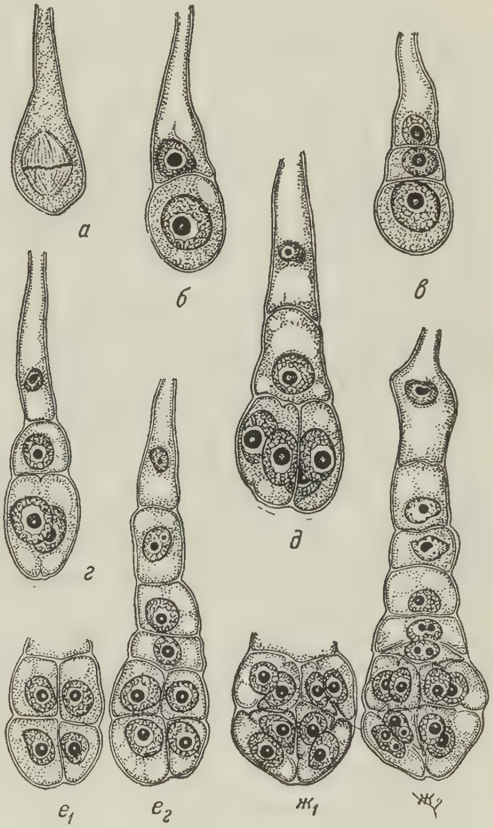


Рис. 4. а—д — начальные этапы формирования зародыша; $е_1$ и $е_2$ — последовательные срезы 12-клеточного зародыша; $ж_1$ и $ж_2$ — последовательные среды 22-клеточного зародыша. Окраска по Фельгену. Увел. 7 × 100

мя оказывается окончательно сформированным. Зрелый зародыш мяты
счленен слабо: он дифференцируется только на семядоли, подсемядольное
лено и первичный бугорок почечки.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
масличных и эфиромасличных культур
г. Краснодар

Поступило
25 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. А. Адмиральская, Сборн. работ совещ. по полиплоидии у растений в
скве 25—28 июня 1958 г., М., 1959. [2] А. Н. Лутков, Краткий отчет о научно-исследовательской работе ВНИИМЭМК за 1956 г., Краснодар, 1957. [3] K. Schnarf,
nkschr. Acad. Wiss., Wien, 94, 1917. [4] W. Himmelbaur, W. Hindes, Heil-
Gewürz-Pflanze, 11, Lief. 1, 1928. [5] M. Ruttle, Die Gartenbauwissenschaft, Son-
abdruck Aus., B. 4, H. 5 (1931).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

П. Г. КОСИКОВА

ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН НЕКОТОРЫХ ВИДОВ СОРНЫХ И РУДЕРАЛЬНЫХ РАСТЕНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИХ РАСТВОРАМИ ГИББЕРЕЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 12 VIII 1959)

Специфическое действие гибберелловой кислоты на процессы роста и развития растений в настоящее время подвергается интенсивному изучению. Что же касается выяснения ее влияния на прорастание семян, то этому вопросу посвящено лишь ограниченное число работ ($^{1-3}$).

Гибберелловая кислота испытывалась нами в виде водных растворов трех концентраций: 0,0001; 0,005 и 0,03%. Навеска порошкообразной кислоты растворялась сначала в 5 см^3 этилового спирта, и полученный раствор разводился затем водой до необходимой концентрации. Контрольные семена замачивались в воде, содержащей соответствующее количество спирта. Замачивание продолжалось в течение 2 суток, после чего семена помещались на фильтровальную бумагу в чашки Петри, где они находились до конца опыта в темноте при температуре 20—25°. Учет количества проросших семян проводился регулярно через 5—7 дней. Проращивалось по 200 семян.

Опыт 1. Опыт носил рекогносцировочный характер и ставил целью выяснить: а) влияние концентрации гибберелловой кислоты; б) значение промывки семян после их замачивания в растворе кислоты. С этой целью половина семян, после 2-суточного намачивания в соответствующем растворе гибберелловой кислоты, переносилась в чашки Петри на фильтровальную бумагу, смоченную тем же раствором кислоты, а вторая половина, после тщательного трехкратного промывания в воде, помещалась в чашки Петри на фильтровальную бумагу, смоченную дистиллированной водой.

Результаты опыта представлены в табл. 1.

Таблица 1

Процент семян, проросших в течение 30 дней (с 10 II по 10 III 1959 г.)

Вид растения	Контроль	Обработка раствором гиббереллина					
		с промывкой семян			без промывки семян		
		0,0001 %	0,005 %	0,03 %	0,0001 %	0,005 %	0,03 %
Berteroa incana (L.) DC	1,5	11,5	54,0	79,5	27,0	61,0	70,5
Lepidium draba L.	6,0	21,5	40,5	61,5	15,5	67,5	86,0
Hyoscyamus agrestis Kit.	0,0	0,0	3,0	34,5	0,0	47,5	68,5
Buplerum rotundifolium L.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	15,0
Thlaspi arvense L.	0,0	0,0	0,0	0,0	43,0	0,5	6,5
Kochia scoparia (L.) Schrad.	61,0	55,0	61,0	60,0	51,5	59,5	59,0
Amaranthus retroflexus L.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pachyphragma macrofyllum (Hoffm.) N. Bush	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Табл. 1 дает основание сделать следующие заключения: 1) действие гибберелловой кислоты на прорастание семян различных видов растений весьма неодинаково; 2) в тех случаях, когда гибберелловая кислота вызывает ускорение прорастания, более высокие ее концентрации значительно эф-

ективнее низких; 3) промывка семян после замочки либо неэффективна, бо несколько ослабляет действие кислоты.

Опыт 2. В этом опыте использовались виды, которые на основе предрительных исследований ускоряли прорастание под воздействием гибреллина. Здесь на фоне обычных концентраций сравнивались два способа здействия: а) замачивание семян на фильтровальной бумаге, находящей- в чашке Петри и смоченной данным раствором; б) замачивание в чистом астворе с последующим переносом семян на фильтровальную бумагу, оченную дистиллированной водой. Результаты опыта представлены в бл. 2.

Таблица 2

Процент семян, проросших в течение 33 дней (с 27 IV по 30 V 1959 г.)

Вид растения	Замачивание семян на фильтровальной бумаге				Замачивание семян в чистом растворе с последующим переносом их на фильтровальную бумагу			
	контроль	0,0001 %	0,005 %	0,03 %	контроль	0,0001 %	0,005 %	0,03 %
lanum dulcamara L.	1,0	4,0	85,0	93,0	0,0	3,5	85,5	96,0
oscyamus agrestis Kit.	0,0	1,0	51,5	80,5	0,0	0,5	85,5	94,5
pidium draba L.	0,0	15,5	94,5	93,0	0,0	29,5	90,0	85,0
rteroa incana (L.) DC	0,0	1,0	20,5	35,5	0,0	6,0	4,5	42,0
laspi arvense L.	0,0	0,0	4,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,1

Данный опыт, подобно предыдущему, показал, что повышение коннтрации кислоты в пределах от 0,0001 до 0,03% усиливает эффект. Что е касается способа обработки кислотой, то существенной разницы между пытанными вариантами не наблюдалось. Это дает право считать, что за дня первоначального намачивания семена поглощают такое количество бберелловой кислоты, которое определяет их дальнейшее прорастание, последующее воздействие кислотой уже не является эффективным.

Опыт 3. В данном опыте испытывались семена 20 видов. Семена обраатывались непосредственно в чашках Петри, фильтровальная бумага которых была смочена соответствующими растворами в начале опыта. Впослед-

Таблица 3

Процент семян, проросших в течение 45 дней (с 5 III по 20 IV 1959 г.)

Группа	Вид растений	Контроль	Обработка раствором гиббереллина		
			0,0001%	0,005%	0,03%
IA	Solanum dulcamara L.	0,0	5,0	84,0	97,5
	Hyoscyamus agrestis Kit.	0,0	1,0	77,0	86,5
	Solanum rostratum Dun.	0,0	0,0	6,0	88,0
	Berteroa incana (L) DC	1,5	19,0	88,0	83,5
	Thlaspi arvense L.	0,0	0,0	38,5	52,0
	Buplerum rotundifolium L.	0,0	0,0	1,0	34,0
	Salvia glutinosa L.	0,0	1,5	5,5	19,0
	Iva xanthifolia Nutt.	0,0	2,5	2,5	16,0
	Ambrosia artemisiaefolia L.	0,0	1,5	4,0	8,5
	Datura stramonium L.	0,0	0,0	0,0	5,5
IБ	Lepidium draba L.	24,0	64,0	89,0	80,0
	Plantago lanceolata L.	18,0	20,0	29,5	97,5
	Cannabis ruderalis Jan.	9,0	0,0	1,0	34,0
	Salvia nemorosa L.	4,5	29,0	46,5	48,0
IIA	Plantago stepposa Kupr.	74,5	68,0	73,5	75,0
	Chenopodium hybridum L.	11,5	5,0	5,0	5,0
IIБ	Tribulus terrestris L.	0,0	0,0	0,0	0,0
	Salvia verticillata L.	0,0	0,0	1,0	2,0
	Scutellaria altissima L.	0,0	0,0	0,0	1,5
	Amaranthus retroflexus L.	1,0	0,0	1,5	4,0

ствии, по мере подсыхания бумаги, последняя увлажнялась дистиллированной водой. Результаты представлены в табл. 3, они позволяют сделать следующие заключения. Так же, как и в опыте 1, реакция семян разных видов растений оказалась различной. При этом возможно предварительно наметить две группы. У растений I группы гиббереллин оказывает стимулирующее действие на прорастание семян, а у II — не оказывает. В пределах каждой из этих групп можно выделить две подгруппы: в одной (А) контрольные варианты не приводят к прорастанию, а во второй (Б) дают то или иное количество проросших семян.

В соответствии с данными предыдущих опытов, у тех видов, где гиббереллин стимулирует прорастание, повышение его концентрации в пределах от 0,0001 до 0,03% оказывается эффективным.

Таблица 4

Процент семян, проросших в течение 45 дней (с 1 VI по 6 VII 1959 г.)

Вид растения	Контроль	Обработка раствором гиббереллина		
		0,0001 %	0,005%	0,03%
Hyoscyamus agrestis Kit.	0,0	3,0	81,0	89,0
Berteroa incana (L) DC	2,0	9,0	37,0	81,0
Lepidium draba L.	4,5	14,0	29,0	73,0
Solanum dulcamara L.	2,0	0,0	10,0	50,5
Thlaspi arvense L.	0,0	0,0	0,0	0,0

Опыт 4. Для проверки полученных в предыдущих опытах результатов, в период с 1 VI по 6 VII 1959 г. семена видов, давших наилучшие показатели, были пророщены еще раз по той же методике, как и в опыте 3. Результаты этого проращивания приведены в табл. 4.

Табл. 4 показывает, что у первых четырех видов результат оказался в той или иной степени сходным с предыдущим опытом. Исключение представила лишь ярутка полевая (Thlaspi arvense), у которой в данном случае никакие концентрации гиббереллловой кислоты прорастания семян не вызвали. Вообще следует отметить, что этот вид и в других опытах давал крайне неустойчивые результаты. Причины такого его поведения пока неизвестны.

Подводя общий итог проведенным нами опытам, можно с полной определенностью утверждать, что растворы гибберелловой кислоты оказывают стимулирующее действие на прорастание труднопрорастающих семян ряда видов растений. Особенно интересно, что такая стимуляция имеет место у пасленовых, и в частности у белены H. agrestis,— вида, близкого H. niger, который явился первым объектом исследования действия гиббереллина (4). Положительное действие отмечается также и у ряда представителей крестоцветных.

В испытанных нами растворах повышение концентрации гибберелловой кислоты с 0,0001 до 0,03% усиливало прорастание семян. Поскольку перегиба кривой мы не наблюдали, можно предполагать, что дальнейшее повышение концентрации может быть еще эффективным.

В наши опыты был включен небольшой набор видов. Нет никакого сомнения в том, что дальнейшее изучение новых видов растений обнаружит такие формы, которые будут реагировать еще значительнее. Здесь лежит новое поле исследований, имеющих большое теоретическое значение и обещающих широкое практическое использование.

Автор пользуется случаем выразить свою благодарность М. Х. Чайлахяну за предоставленный им препарат гибберелловой кислоты и В. В. Скрипчинскому за предложенную тему и руководство данной работой.

Ставропольский сельскохозяйственный
институт

Поступило
10 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Lona, L'Ateneo Parmense, 27, 641 (1956). [2] A. Kahn, J. A. Goss, D. E. Smith, Science, 125, № 3249, 645 (1957). [3] L. V. Barton, J. M. Fine, C. Chandler, Plant Physiol., 32, Suppl., 33 (1947). [4] A. Lang, Die Naturwissenschaften, 43, 11, 257 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Я. С. НЕСТЕРОВ

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИЗМЕНЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ПРОХОЖДЕНИЕМ ПЕРИОДА ПОКОЯ У ЯБЛОНИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 12 VIII 1959)

О локализации изменений, связанных с прохождением периода покоя растений, в литературе нет единого мнения. Дени(¹) на основании наблюдаемой локализации роста в частях растений, подвергнутых воздействию химических веществ, пришел к выводу, что состояние покоя у растений локализовано только в почках. Остальные части растения не проходят периода покоя и в любое время готовы обеспечить ростовые процессы. На локализацию изменений, связанных с прохождением периода покоя, в основном в почках указывают и другие авторы (²⁻⁴). Васильев (⁴) считает, что наиболее глубокий покой имеют однолетние почки. Они для своего пробуждения требуют более длительного воздействия пониженными температурами. Паренхимные клетки коры, ствола и ветвей почти совершенно не имеют покоя. Мороз (⁵) также доказывает преимущественную связь периода покоя с эмбриональными тканями почек. Но при проведении опытов им выявлено тормозящее влияние на рост почек, прошедших период покоя, нижележащих частей растений, находящихся в состоянии покоя. Коломиец (⁶) и Нестеров (⁷) считают, что изменения, связанные с прохождением периода покоя, локализованы не только в точках роста почек, но и в других частях растений.

Наши опыты (⁷,¹¹) показали, что черенки, прошедшие период покоя и привитые на подвои, находящиеся в состоянии покоя, растут очень медленно, развитие цветковых почек у них часто не заканчивается, и они засыхают, а листовые почки образуют небольшой прирост или только розетку мелких листьев.

Нами в течение 6 лет проводится изучение периода покоя плодовых культур. С 1954 по 1957 гг. работа проводилась на Майкопской опытной станции Всесоюзного института растениеводства, а с 1957 г. на кафедре селекции Плодоовощного института имени И. В. Мичурина.

С целью изучения локализации изменений, связанных с прохождением периода покоя, в 1958 и 1959 гг. был проведен опыт по изучению взаимовлияния прошедших и не прошедших период покоя частей растений.

Для этого двухлетние растения яблони сортов Папировка, Боровинка и Антоновка обыкновенная, пересаженные в кадки, были подвергнуты воздействию холода в следующих вариантах.

1-й вариант — растения находились всю зиму в оранжерее; 2-й вариант — растения до 2 I находились в естественных условиях, а потом в оранжерее; 3-й вариант — растения всю зиму находились в оранжерее, а часть их веток через отверстия были выведены в естественные условия на период с осени до 2 I, причем у двух веток каждого растения были выведены в естественные условия только концы, а у двух других — только середины; 4-й вариант — растения до 2 I находились в естественных условиях, а часть ветвей, так же как и в 3-м варианте опыта, были с осени введены или концами или серединой в оранжерею.

Кроме того, часть других растений тех же сортов вносились в оранжерею в разные сроки для изучения изменений морозостойкости, интенсивности транспирации и других особенностей в связи с прохождением периода покоя. В опыт было включено 97 кадочных растений.

Проведенные наблюдения показали, что рост листьев, побегов, цветков и других частей растения зависит от степени завершения периода покоя не только меристематическими тканями точек роста, но и другими частями растения.

Таблица 1

Рост ветвей, прошедших период покоя на растениях, прошедших (*а*) и не прошедших (*б*) период покоя

Сорт яблони	Длина побегов, см		Размеры листа, см					
			Длина			Ширина		
			M±*m*		*t*	*M*±*m*		*t*
	а	*б*	*а*	*б*		*а*	*б*	
Папировка	11,5	Розетки листьев	6,6±0,42	4,4±0,37	3,9	4,6±0,24	3,1±0,24	4,4
Боровинка	13,2		6,7±0,41	3,1±0,20	7,5	5,4±0,40	2,6±0,14	6,7
Антоновка обыкновенная	6,6		6,1±0,29	3,0±0,20	8,8	4,4±0,22	2,0±0,16	8,9

Из табл. 1 видно, что части растения, не прошедшие периода покоя, оказывают большое влияние на рост ветвей, прошедших период покоя.

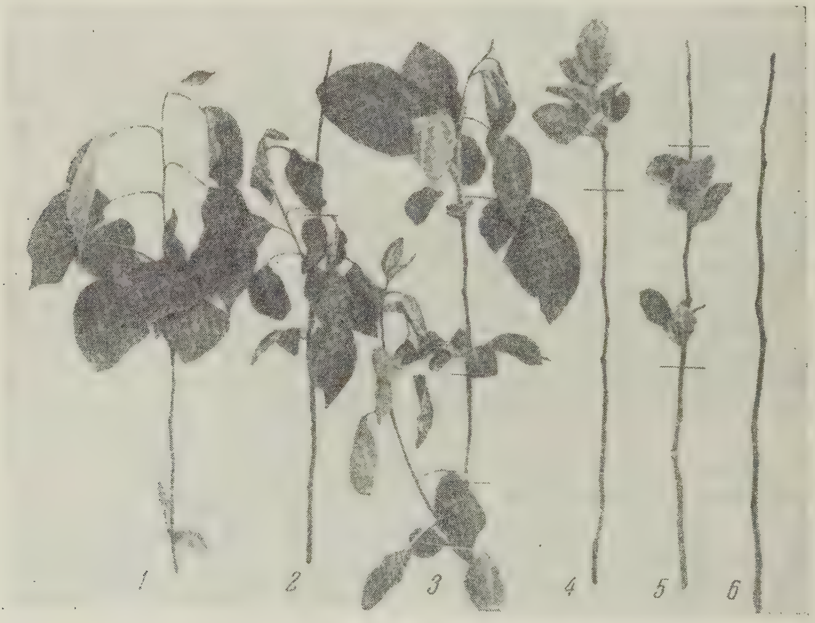


Рис. 1. Рост ветвей папировки в зависимости от прохождения периода покоя. *1* — все растение прошло период покоя, *2* — конец ветви не прошел период покоя, *3*—средняя часть ветви не прошла период покоя, *4* — прошла период покоя только верхушка ветви, *5* — прошла период покоя только средняя часть ветви, *6* — растение не прошло периода покоя

Прирост ветвей, прошедших период покоя, но находящихся на растениях, не подвергнутых действию холода, был незначительным. Из таких почек в большей части образовались только розетки мелких листьев. Ветви, прошедшие период покоя вместе со всеми растениями, имеют более интенсивный рост. Они образовали побеги и нормальной величины листья.

Биометрическая обработка результатов измерений листьев у растений, полностью прошедших период покоя, и у ветвей, прошедших период окоя, но находящихся на растениях, не подвергнутых воздействию хо- ода, указывает на то, что показатель достоверности разности средних ифметических величин длины и ширины листьев (t) в этих вариантах ко- еблется у разных сортов от 3,9 до 8,9, что указывает на достоверность олученных различий по вариантам.

Эти данные показывают, что изменения, связанные с прохождением ериода покоя, локализованы не только в точках роста почек, но и в дру- их частях растений.

Таблица 2

Рост ветвей яблони в зависимости от прохождения ими периода покоя

Сорт яблони	Часть ветви	Число распустивш. почек, %		Длина побегов, см	
		А	Б	А	Б
апировка	Верхняя	54,5	24,0	11,5	7,9
	Средняя	23,8	0	4,1	0
	Нижняя	4,2	30,0	Розетки листьев	14,2
ровинка	Верхняя	51,6	43,9	13,2	12,7
	Средняя	3,5	0	Розетки листьев	0
	Нижняя	0	17,6	0	8,3
тоновка обыкновенная	Верхняя	50,0	41,0	7,8	7,0
	Средняя	4,2	0	Розетки листьев	0
	Нижняя	0	6,6	0	13,1

Примечание. *А* — вся ветвь прошла период покоя; *Б* — средняя часть ветви прошла периода покоя

Влияние не прошедших период покоя частей растений на рост почек, рошедших период покоя, также хорошо видно на отдельных ветвях одного того же растения. Верхушки ветвей, у которых средняя часть находится состоянии покоя, растут слабее, ем у ветвей, полностью вышедших з состояния покоя.

У растений с не прошедшей пе- иод покоя средней частью более ак- ивно растет нижняя часть ветви, римыкающая к участку, находяще- уся в состоянии покоя. Это показа- о в табл. 2.

Данные, приведенные в табл. 2, оказывают, что части ветвей, не рошедшие периода покоя, оказы- ают тормозящее влияние на рост ышерасположенных участков вет- ей.

Нижележащие участки ветвей, е прошедших период покоя, также лияют на величину цветков. Это идно из табл. 3.

Таблица 3

Изменение величины частей цветка Антоновки обыкновенной в зависимости от прохождения периода покоя растением (в сантиметрах)

Показатель	Все растение прошло период покоя	Нижележащая часть ветви не прошла периода покоя
Цветки		
ширина	4,0	1,4
высота	3,0	1,1
Лепестки		
длина	1,7	0,8
ширина	1,5	0,5
Длина цветоножки	3,2	1,0
Длина пестика	1,7	0,8

Цветки, выросшие на ветке, отделенной от всего растения участком кани, не прошедшим период покоя, имеют меньшую величину, у них ельче лепестки венчика, короче цветоножки и пестики и менее развиты ругие части цветка.

Эти опыты показали, что части растений, не прошедшие период покоя, е обеспечивают притока воды и необходимых питательных веществ для оста почек, прошедших период покоя.

Рихтер и Красносельская (8) считают, что на выход почек из состояния окоя большое влияние оказывают активизирующие вещества гормонального типа растущих почек. Наши опыты не подтвердили выводы указанных исследователей. В нашем опыте растущие верхушки и нижние части ветвей не оказали влияния на выход из состояния покоя почек средних частей ветвей, не прошедших период похолодания.

С целью изучения проводимости тканей, прошедших и не прошедших период покоя, для воды и растворенных в ней питательных веществ проведено изучение интенсивности транспирации однолетних ветвей разных сортов яблони.

Изучение интенсивности транспирации проводили по методу Мальчевского, изложенному в (⁹). Опыт проводился в трехкратной повторности, т. е. по каждому сорту для изучения брали три ветви, прошедших, и три — не прошедших период покоя. Результаты показаны в табл. 4.

Таблица 4

Интенсивность транспирации однолетних ветвей яблони в зависимости от прохождения периода покоя (в миллиграммах на 1 см² поверхности)

Число	Папировка		Боровинка		Антоновка обыкновенная		Число	Папировка		Боровинка		Антоновка обыкновенная	
	а	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*		*а*	*б*	*а*	*б*	*а*	*б*
3	8,6	4,5	16,6	11,3	19,4	11,6	18	54,1	28,8	115,9	71,8	129,9	86,6
6	18,6	9,6	27,3	23,1	39,5	26,8	21	63,4	32,2	140,1	82,5	173,5	102,6
9	25,6	14,2	50,9	33,5	60,4	40,7	24	73,9	36,5	167,9	94,7	209,9	115,8
12	35,1	17,8	70,4	46,1	80,7	61,7	27	83,4	38,4	190,1	106,7	216,2	129,3
15	44,4	23,3	97,9	58,4	104,9	71,3	30	99,4	43,6	223,9	118,0	242,1	143,5

Примечание. *а* — ветви, прошедшие период покоя, *б* — не прошедшие периода покоя

Из этих данных видно, что интенсивность транспирации у ветвей, не прошедших период покоя, значительно ниже, чем у прошедших покой.

С целью определения влияния различных тканей, прошедших и не прошедших период покоя, на транспирацию в сосуды с водой были поставлены также ветви, на верхних концах которых, в зоне 10 см, была удалена кора.

Опыт показал, что у ветвей с удаленной на концах корой интенсивность транспирации увеличилась в 10 и более раз. В этом случае заметных различий в интенсивности транспирации ветвей, прошедших и не прошедших период покоя, нет.

Проведенные опыты указывают на то, что у растений, не прошедших период покоя, снижена проводимость тканей за счет флоэмы. Проводимость для воды ксилемы меньше зависит от состояния покоя у растений. Пониженная проводимость тканей, находящихся в состоянии покоя, объясняется изменениями, происходящими в клетках в период покоя (¹⁰). У растений в период покоя снижается набухаемость и проницаемость протоплазмы клеток. На поверхности протоплазмы образуется липоидный слой, протоплазма сжимается и отходит от стенок клеток, протоплазматические нити, связывающие соседние клетки, втягиваются внутрь.

Плодоовощной институт им. И. В. Мичурина
г. Мичуринск

Поступило
1 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. E. Denny. E. N. Stonton, Am. J. Bot., 15 (1928). [2] Л. И. Сергеев, Выносливость растений, М., 1953. [3] Ю. Л. Гужев, Тр. Инст. генетики, № 24, (1958). [4] И. М. Васильев, Зимостойкость растений, М., 1953. [5] Е. С. Мороз, Эксп. бот., 6 (1948). [6] И. А. Коломиец, Агробиология, № 2, 38 (1948). [7] Я. С. Нестеров, ДАН, 108, № 4 (1956). [8] А. А. Рихтер, Т. А. Красносельская, ДАН, 47. № 1 (1945). [9] О. А. Вальтер, Л. М. Пиневич, Н. М. Варасова, Практикум по физиологии растений с основами биохимии, М., 1957. [10] П. А. Генкель, Е. З. Окнина, Диагностика морозоустойчивости растений по глубине покоя их тканей и клеток, М., 1954. [11] Я. С. Нестеров, Физиол. раст., 6, в. 2 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. С. ПЕТИНОВ и А. Н. ПАВЛОВ

ОБ УЧАСТИИ КОЛОСКОВЫХ ЧЕШУЙ ПШЕНИЦЫ В ПОГЛОЩЕНИИ АЗОТА ПРИ НЕКОРНЕВЫХ ПОДКОРМКАХ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 17 VIII 1959)

Предыдущими исследованиями (^{1}, ^{2}) было показано, что посредством некорневых азотных подкормок, данных в поздние фазы развития (цветение — молочная спелость), можно значительно повысить содержание белка в зерне орошаемой яровой пшеницы и тем самым повысить ее пищевое достоинство и хлебопекарные качества. Работой американских исследователей (^{3}), очень скрупулезно занимавшихся выяснением оптимальных сроков некорневых азотных подкормок и проводивших опрыскивания в различные сроки в течение всей вегетации с интервалами 3 дня, подтверждены наши данные в отношении преимущества поздних подкормок для повышения белковистости зерна.

Занимаясь вопросом повышения содержания белка в зерне пшеницы, мы, естественно, интересовались и общими закономерностями накопления белка в зерне и участием отдельных органов в наливе зерна. Было, в частности, показано, что колосковым чешуям принадлежит значительная роль в наливе зерна. За счет их ассимиляционной деятельности в период налива в зерне накапливается больше половины количества веществ, образующихся за счет листьев за это же время (^{1}, ^{2}, ^{4}). Что касается соотношения азотистых веществ и углеводов, поступающих из различных органов в зерно при наливе, то было отмечено, что чем выше на растении расположен орган, а следовательно, чем он моложе, тем относительно меньше из него поступает в зерно азота. Из колосковых чешуй, в частности, в зерно поступали в основном углеводы; азотистых же веществ — очень мало. По мере старения органа соотношение поступающих в зерно азотистых веществ и углеводов смещается в сторону азота.

Поскольку оптимальным сроком для некорневых азотных подкормок являются фазы после выколашивания, то нас интересовало, каково же непосредственное участие колосковых чешуй в поглощении азота при опрыскивании растений. С этой целью исследования были продолжены в 1956—1958 гг. с мягкой яровой пшеницей Московкой.

Полевой мелкоделяночный опыт 1957 г. проводился на опытном участке на Ленинских горах под Москвою. У растений опрыскивались либо колосья, либо листья (схему опыта см. в табл. 1). Для этого

Таблица 1

Варианты опыта	Абс. вес зерна, г	Содержание азота, % к сух. весу		
		небелк.	белкового	общего
Контроль	36,8	0,10	2,01	2,11 (106)*
Опрыскивание колосьев	37,5	0,21	2,31	2,52 (119,4)
Опрыскивание листьев	36,8	0,26	2,32	2,58 (122,3)
Опрыскивание всего растения	37,7	0,22	2,28	2,48 (117,5)

---

* В скобках — в процентах.

был применен специальный щит с отверстиями для стеблей, позволяющий опрыскивать колосья, предохраняя от попадания капель на листья, и наоборот. В каждую делянку входило по 4 рядка длиною 1,5 м; повторность двукратная. За период формирование зерна — начало молочной спелости было дано три некорневых подкормки 2,5% раствором аммиачной селитры. Учет опыта проведен в полную спелость, с каждого варианта было взято по 60 колосьев (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что абсолютный вес зерна при опрыскивании изменился незначительно, несколько увеличиваясь в вариантах с опрыскиванием колосьев и всего растения. Содержание общего азота в зерне заметно повысилось во всех вариантах, получивших некорневые подкормки. В зерне растений, у которых опрыскивались только колосья, накопилось почти столько же азота, сколько и у растений, у которых опрыскивались листья. Это свидетельствует о том, что колосковые чешуи, так же как и листья, могут поглощать азот, даваемый растению в растворе при некорневой подкормке.

Далее для сравнения скорости оттока азота в зерно из опрыснутых азотом колосковых чешуй и листьев был поставлен опыт, где анализ проводился не только в полную спелость, но и в ходе налива зерна.

В вегетационном опыте 1958 г. растения выращивались в глиняных вазонах, вмещавших по 3 кг почвы. В фазе трубкования были удалены боковые побеги. В фазе формирования зерна был поставлен опыт с опрыскиванием растений по той же схеме, что и опыт 1957 г. Было дано три некорневых подкормки 5% раствором мочевины с добавлением смачивателя ОП-10 из расчета 0,1%. В варианте было по 4 сосуда, в сосуде по 10 растений. Пробы растений для анализов брались в 2 срока: в фазу конца молочной спелости и в полную спелость (табл. 2).

Таблица 2

Варианты опыта	Абс. вес зерна, г	Содерж общ. азота в зерне*		Содерж. общ. азота, % к сух. весу		
		% к сух. весу	мг на 1000 зерен	в листьях	в стеблях	в колосков. чешуях
Фаза молочной спелости						
Контроль	24,64	1,97 (100)	485 (100)	2,56	0,39	0,86
Опрыскивание колосьев	30,11	2,22 (112,7)	668 (137,7)	2,39	0,35	1,48
Опрыскивание листьев	24,28	2,06 (104,6)	500 (103,1)	3,11	0,45	0,96
Опрыскивание всего растения	30,45	2,32 (117,8)	706 (145,9)	3,16	0,49	1,16
Фаза полной спелости						
Контроль	37,17	2,07 (100)	769 (100)	—	—	0,34
Опрыскивание колосьев	38,84	2,25 (108,7)	874 (103,6)	—	—	0,53
Опрыскивание листьев	37,22	2,26 (109,2)	841 (109,4)	—	—	0,42
Опрыскивание всего растения	39,61	2,44 (118,0)	966 (125,6)	—	—	0,56

* В скобках — в процентах к контролю.

В этом опыте наибольший интерес представляют данные, полученные в пробу через 9 дней после некорневых подкормок (в фазе конца молочной спелости), поскольку здесь более четко проявились различия в содержании азота в зерне и других органах в зависимости от того, опрыскивались ли колосья, листья или все растение. Так, абсолютный вес зерна значительно увеличился при опрыскивании колосьев и всего растения, но не изменился при опрыскивании листьев. Содержание общего азота в зерне растений, у которых были опрыснуты листья, также почти не повысилось. В результате абсолютное количество азота, поступившего в зерно за счет опрыскивания листьев, почти не изменилось, в то время как у растений с опрыснутыми колосьями оно увеличилось на 37,7%, а у целиком опрыснутых растений — на 45,9%. Следовательно, из колосковых чешуй отток азота в зерно шел значительно быстрее, чем из листьев. В стебли же и листья отток азота из колосковых чешуй не происходил совершенно. Так, если при опрыскивании колосьев содержание общего азота в колосковых чешуях повысилось на 72%, то в листьях и стеблях процент его даже несколько снизился. При опрыскивании же листьев содержание общего азота повысилось во всех органах, но в различной степени: в листьях на 21,4%, в стеблях на 15,3%, в колосковых чешуях на 11,6% и в зерне на 4,6%, т. е. наблюдается градиент в распределении азота, поглощенного листьями. У растений, целиком опрыснутых азотом, содержание общего азота повысилось более или менее равномерно во всех органах.

К полной спелости содержание азота в зерне (табл. 2) у растений с опрыснутыми листьями повысилось до уровня растений с опрыснутыми колосьями. По абсолютному весу зерна к полной спелости различия между вариантами почти сгладились, но сохранилась та же тенденция, что и в молочную спелость.

Легкость, с которой колосковые чешуи отдают зерну поглощенный азот, объясняется, возможно, тем, что колосковым чешуям вообще свойственно низкое содержание азота. В фазе молочной спелости в листьях было 2,38% общего азота к сухому весу, а в колосковых чешуях 0,63%, т. е. почти в 4 раза ниже.

Таблица 3

Время после опрыскивания	Относительное обогащение N^{15}				Содерж. общ. N (в процентах к сух. весу)			
	листья	стебли	зерно	корень	листья	стебли	зерно	корень
6 час.	2,43	1,22	1,20	—	2,92	0,86	2,01	—
28 час.	2,56	1,72	1,64	1,91	2,92	0,95	2,02	0,55
4 сут.	2,69	—	1,90	—	2,69	0,41	2,04	—

В опыте 1956 г. с применением азота N^{15} (табл. 3). показано, что через 6 час. после опрыскивания растений 5% раствором $(N^{15}H_4)_2SO_4$ N^{15} обнаруживался в зерне. Можно полагать, что это был азот, поступивший в зерно через колосковые чешуи. Через 28 час. после опрыскивания количество N^{15} в зерне резко возрастало и в дальнейшем продолжало увеличиваться. В листьях через 6 час. отмечалось значительное обогащение N^{15} (все органы перед анализом обмывались водой), которое в дальнейшем мало изменялось.

Тот факт, что колосковые чешуи при наливе зерна и в поглощении азота при некорневых подкормках играют столь значительную роль, может представлять интерес при изучении физиологии растений высокого урожая, когда вследствие загущения посевов ассимиляционные функции переходят к самым верхним листьям и колосковым чешуям.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
14 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Павлов, Физиологическое обоснование приемов повышения качества зерна яровой пшеницы в условиях орошения, Канд. диссертация, 1955. [2] Н. С. Петинов, А. Н. Павлов, Физиол. раст., **2**, 113 (1955). [3] K. F. Finney, I. W. Meyer et al., Agron. J., **49**, 341 (1957). [4] Н. С. Петинов, А. Н. Павлов, ДАН, **117**, № 1, 146 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. В. СКРИПЧИНСКИЙ

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ И ЗИМОСТОЙКОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЯРОВЫХ СОРТОВ ПШЕНИЦЫ В СВЯЗИ С ИХ ФОТОПЕРИОДИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 22 VIII 1959)

В сообщениях ($^{1-5}$), опубликованных еще в прошлом столетии, неоднократно описывались своеобразные формы пшеницы и ржи, возделываемые как при осенних, так и при весенних сроках сева и называемые «озимо-яровыми», «двуручками», «Wechselweizen» и т. д. К. А. Фляксбергер (^{6},^{7}), изучив мировую коллекцию, пришел к заключению, что «все яровые пшеницы земного шара способны к перенесению зимнего покоя», и отрицал специфичность двуручек. Установленный им факт различной морозостойкости яровых пшениц был подтвержден другими исследователями. Аналогичный вывод по отношению к ячменям еще раньше сделал Р. Регель (^{8}).

Впервые Е. С. Сапрыгина (^{9}) и П. А. Лукьяненко-Попова (^{10}) объяснили повышенную зимостойкость некоторых сортов пшеницы и ячменя задержкой генеративного развития под влиянием короткого осеннего фотопериода. Однако их работы не обратили тогда на себя должного внимания, и лишь в последнее время в исследованиях А. К. Федорова ($^{11-16}$), Иржи Петр (^{17}), А. А. Авакяна (^{18}) и наших (^{19}) было показано, что так называемые двуручки по своей физиологической природе являются настоящими яровыми растениями, обладающими лишь своеобразной фотопериодической реакцией, в результате которой в осенних условиях они образуют только укороченные вегетативные побеги. Как показали наши опыты (^{19}) с непосредственным промораживанием ячменей-двуручек, побеги, возникшие на коротком дне, отличались довольно высокой морозостойкостью, в то время как побеги, формировавшиеся в условиях длинного дня, сразу же вымерзали.

В настоящем сообщении излагаются результаты опыта, проведенного с четырьмя сортами пшеницы, которые не считаются двуручками: одним озимым (Лютесценс 0329) и тремя яровыми (Мильтурум 0321 и 553 и Лютесценс 062). Семена этих сортов без предварительной подготовки были высеяны в ящики 16 IX 1958 г. Одна группа ящиков стояла на световой площадке, и растения в ночные часы освещались лампами накаливания 300 вт. Вторая группа находилась неподалеку в условиях естественного дня. При наступлении устойчивых морозов дополнительное освещение было прекращено, и все ящики помещены вместе на подставки для лучшего промораживания. Снег, выпадавший на растения, удалялся.

О состоянии растений перед началом зимы можно составить представление на основе изображения размеров и формы их побегов и конусов нарастания (см. рис. 1).

Рисунки показывают, что по размерам и дифференциации конуса нарастания в условиях естественного дня яровые сорта 0321 и 553 были значительно ближе к озимому сорту 0329, чем к яровому 062. По форме куста Мильтурум 0321 приблизился к озимому 0329, а Мильтурум 553 — к яровому 062. При длинном же дне все три яровых сорта существенно отлиались от озимого. Интересно отметить, что кущение имело место только одном случае — у озимого сорта, выращенного на естественном дне.

Данные, характеризующие длину междоузлия стебля и количество сухих еществ в соке, приведены в табл. 1.

Таким образом, в условиях короткого естественного дня в сумме по всем оказателям взятые сорта представили следующий ряд: Лютесценс 062→ →Мильтурум 553→Мильтурум 0321→Лютесценс 0329.

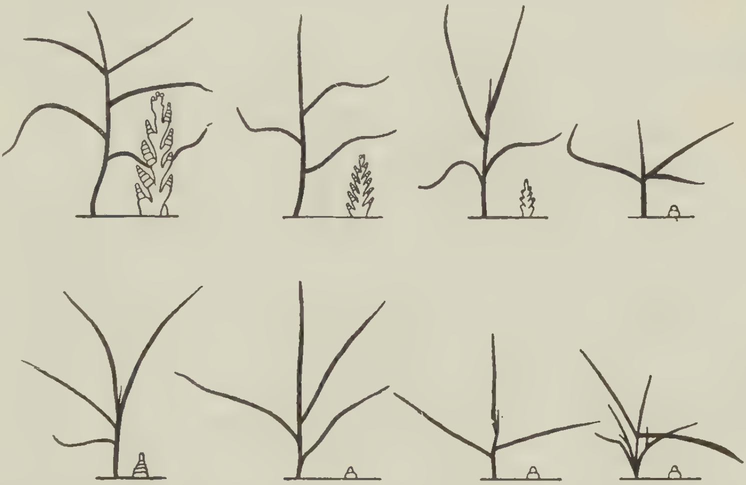


Рис. 1. Размеры и форма побегов и конусов нарастания у растений разных сортов пшеницы. Слева направо —Лютесценс 062, Мильтурум 553, Мильтурум 0321 и Лютесценс 0329. Верхний ряд — на длинном дне, нижний — на естественном

В периоды зимних оттепелей, следующих за морозами, производилось пределение состояния растений согласно следующей шкале:

Неповрежденные (балл 0) — все листья зеленые, за исключением нижних, тмирающих вследствие старения.

Слабое повреждение (балл 1) — повреждены концы пластинок.

Сильное повреждение (балл 2) — пластинки полностью или почти полностью тмерли; влагалища в основном живые или лишь частично поврежденные.

На границе гибели (балл 3) — все надземные части полностью отмерли, и в живом виде сохранился только узел кущения.

Погибшие (балл 4) — все части растения, включая узел кущения, отмерли.

Результаты проводимых таким образом анализов представлены в табл. 2. дополнение к табл. 2 отметим, что растения сорта Мильтурум 553, охранившие 24 III признаки жизни, ходе весны все же погибли. У сорта Мильтурум 0321 из 65 растений, имевших сильное повреждение или находящихся на границе гибели, 58 (84%) также погибли, и живыми осталось только 7 растений. У озимой пшеницы 0329 все растения оказались жизнеспособными.

Таблица 1

Сорт	Длина междоузлия стебля, мм		Содержание сухих веществ, %
	естеств. день	непрерывн. день	естеств. день
062	6,0	103,5	4,6
553	1,7	44,0	6,4
0321	1,0	18,0	8,2
0329	1,0	1,6	9,8

Для характеристики условий зимовки укажем, что растения, проанализированные 8 XII, испытали действие минимальной температуры—14,0°; 7 XII — дополнительно —14,8°; 6 I — морозы до —11,8° в будке и —22,2° а поверхности снега; 22 III — длительные морозы с минимумом —16,3° будке и —26,5° на поверхности снега.

Таблица 2

Дата анализа	Сорт	Длина дня *	Число растений (в процентах)					Средний балл повреждения
			неповрежден. (0)	слабо поврежден. (2)	сильно поврежден. (1)	на границе гибели (3)	погибшие (4)	
8 XII 1958	062	*а*	—	52,4	36,0	6,4	5,2	1,6
		б	—	—	—	—	100,0	4,0
	553	*а*	33,5	52,7	13,8	—	—	0,8
		б	—	—	4,6	36,7	58,7	2,4
	0321	*а*	82,2	14,8	3,0	—	—	0,2
		б	—	—	23,0	44,0	33,0	3,1
	0329	*а*	97,9	2,1	—	—	—	0,02
		б	100,0	—	—	—	—	0,0
7 XII 1958	062	*а*	—	1,0	14,5	48,5	36,0	3,2
	553	*а*	3,3	29,5	38,5	20,3	8,4	2,0
		б	—	—	—	—	100,0	4,0
	0321	*а*	34,5	65,5	—	—	—	0,7
		б	—	—	—	—	100,0	4,0
	0329	*а*	97,0	3,0	—	—	—	0,03
		б	91,7	8,3	—	—	—	0,1
I 1959	062	*а*	—	—	—	17,8	82,2	3,8
	553	*а*	0,9	14,0	28,1	35,0	22,0	2,6
	0321	*а*	10,8	79,2	10,0	—	—	1,0
	0329	*а*	2,3	97,7	—	—	—	1,0
		б	6,2	93,8	—	—	—	1,0
24 III 1959	062	*а*	—	—	—	—	100	4,0
	553	*а*	—	—	—	25,9	74,1	3,7
	0321	*а*	—	—	14,2	29,9	55,9	3,4
	0329	*а*	—	20,2	60,3	17,0	2,5	2,0
		б	—	14,5	67,0	16,5	2,0	1,9

---

* *а* — естественная длина дня, *б* — непрерывный день.

Сопоставляя результаты промораживания растений, представленные в табл. 2, с теми данными, которые характеризовали степень их развития перед началом зимы, можно сделать заключение, что чем больше задерживается общее развитие яровых форм под влиянием короткого осеннего дня, тем большей морозостойкостью обладают они.

Характерно и то, что сорта Мильтурум 553 и 0321, никогда не относившиеся в двуручкам, тем не менее обладают такой же фотопериодической реакцией, которая свойственна настоящим двуручкам. Нет никакого сомнения в том, что именно этим свойством объясняются многочисленные указания ряда авторов ([9], [13], [14], [20–22]) на случаи перезимовки растений Мильтурум 0321. Наблюдения К. А. Фляксбергера ([6],[7]) и Р. Регеля ([8]) также получают в свете установленных фактов рациональное объяснение. Обнаруженная ими различная степень морозостойкости яровых сортов определяется именно разной степенью задержки из развития при осеннем коротком дне.

В заключение следует подчеркнуть значение установленных фактов с селекционной точки зрения. Они показывают, что некоторые яровые сорта пшеницы, задерживая свое развитие под влиянием осеннего короткого дня, обладают способностью зимовать. Особенности сорта Мильтурум 553, являющегося гибридом между относительно более зимостойким яровым сортом Мильтурум 0321 и совершенно незимостойким Китченером, указывают на факт передачи (хотя и в ослабленном виде) данного свойства по наследству при скрещиваниях. Вовлекая же в гибридизацию формы, зедерживающие развитие под влиянием короткого осеннего дня, возможно будет усилить это свойство и таким образом создавать зимостойкие яровые сорта пшеницы.

Такие сорта имеют несомненную хозяйственную ценность: 1) в районах, где одновременно возделываются озимые и яровые сорта, в зависимости от условий года или готовности полей к обработке можно расширять тот или иной клин и тем самым не только сглаживать напряженность посевной кампании, но и растягивать время созревания урожая и вести уборку более плавно; 2) в районах со значительной гибелью озимых в течение зимы легко производить весенний подсев изреженных участков, не допуская смешения сортов.

Ставропольский сельскохозяйственный
институт

Поступило
21 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Дамав, Землед. газ., **17**, № 69, 568 (1842); 81 647 (1842). [2] С. Ходецкий, Обозрение успехов сельского хозяйства в России, Киев, 1856. [3] А. А. Колесов, Зап. Общ. сел. хоз. Южн. России, **2**, 1883, стр. 438, 489, 547. [4] Werner, Die Sorten und Anbauendes Getreides, Berlin—Bonn, 1865. [5] С. М. Богданов, Сел. хоз. и лесоводство, **154**, 355; **155**, 77 (1890). [6] К. А. Фляксбергер, Изв. Гос. инст. опытн. агрономии, **7**, № 3—4, 255 (1929). [7] К. А. Фляксбергер, Пшеница, М.— Л., 1935. [8] Р. Регель, Тр. Бюро по прикл. бот., **8**, 4—5, 327 (1915). [9] Е. С. Сапрыгина, ДАН, **3** (8), № 7, 325 (1935). [10] П. А. Лукьяненко-Попова, Яровиз., № 5/8, 82 (1936). [11] А. К. Федоров, ДАН, **93**, № 2, 361 (1953). [12] А. К. Федоров, ДАН, **98**, № 5, 857 (1954). [13] А. К. Федоров, ДАН, **96**, № 2, 399 (1954). [14] А. К. Федоров, Изв. АН, сер. биол., № 5, 25 (1954). [15] А. К. Федоров, Тр. Инст. ген., № 23, 151 (1956). [16] А. К. Федоров, Журн. общ. биол., **17**, № 6, 462 (1956). [17] I. Petr, Sbornik Vysoké školy zemědělské v Praze, Praha, 1956, p. 181. [18] А. А. Авакян, Изв. АН, сер. биол. № 2, 50 (1956). [19] В. В. Скрипчинский, ДАН, **109**, № 6, 210 (1956). [20] А. В. Пухальский, Селекция и семеноводство, № 7, 8 (1947). [21] А. Т. Трухинова, Тр. Инст. ген., № 20, 19 (1953). [22] В. В. Скрипчинский, Бот. журн., № 4, 610 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1960, Том 130, № 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. КОЛОСОВА

О ЗАЖИВЛЕНИИ РАН СЕРДЦА У ПТИЦ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 20 VII 1959)

Многие отечественные и зарубежные ученые проводили экспериментальные исследования на животных и изучали заживление ран сердца у человека ([1-18]).

Основным вопросом, интересовавшим исследователей, был и остается в настоящее время вопрос о регенераторных возможностях миокарда, решаемый большинством авторов отрицательно.

Мы поставили своей задачей выяснить регенераторные потенции миокарда позвоночных животных на различных этапах филогенеза (рыбы, амфибии, рептилии, птицы и млекопитающие). Настоящее сообщение включает данные, полученные на взрослых птицах (курица).

Под общим эфирным наркозом после вскрытия грудной клетки и перикарда скальпелем наносилась проникающая или непроникающая рана передней стенки левого желудочка длиной 0,5—1,0 см. На рану накладывались 1—2 шелковых шва. Из числа прооперированных животных 2 погибли, остальные убиты через следующие сроки 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 180, 450 суток. Материал фиксировался в 10% формалине, жидкостях «суза» и Буэн.

Срезы окрашивались: гематоксилин-эозином, железным гематоксилином, азур-эозином, по ван-Гизону, по Фельгену, резорцин-фуксином, по Бильшевскому-Мареш, по Донскову и шарлахом.

В 1 сутки после операции раневое отверстие заполняется кровяным сгустком. Мышечная ткань краев раны резко гиперемирована, в ней множество мелких кровоизлияний. Волокна миокарда краев раны отечны, плохо закрашиваются, миофибриллярный аппарат их распадается. В некотором отдалении от раны видны участки миокарда в состоянии жировой дегенерации. Вокруг шелка — кровоизлияния, пикноз и кариорексис мышечных ядер.

Через 2 суток деструктивные изменения распространяются на значительное расстояние от краев раны. Мышечные волокна в этой зоне распадаются, часть мышечных ядер дегенерирует путем пикноза и лизиса, а часть сохраняется, окруженная протоплазмой распадающихся мышечных волокон. Как результат этого появляются немногочисленные своеобразные, мелкие, отростчатые, анастомозирующие между собой клетки, со слабо базофильной протоплазмой и овальными ядрами, описанные ([2], [9], [11]) под названием «миогенной» грануляционной ткани. Этим термином воспользуемся и мы (см. рис. 1.)

На 3 сутки вокруг кровяного сгустка имеется выраженный слой новообразованной «миогенной» грануляционной ткани, содержащей большое количество кровеносных капилляров. В соседних неповрежденных участках миокарда встречается большое количество амитотически делящихся ядер, а также одиночные фигуры митоза.

В это время в мышечных волокнах вблизи раны появляются ядра с зубчатой полоской хроматина, характерные для описанных Н. Н. Аничковым

иоцитов» (1). Такие же ядра можно видеть и в клетках «миогенной»
ануляционной ткани, постепенно заполняющей раневой дефект (см.
с. 2). К концу 3 суток в «миогенной» грануляционной ткани появляется
жная сеть аргирофильных волоконец. Продукты распада резорбируются
крофагами, по-видимому гематогенного происхождения.

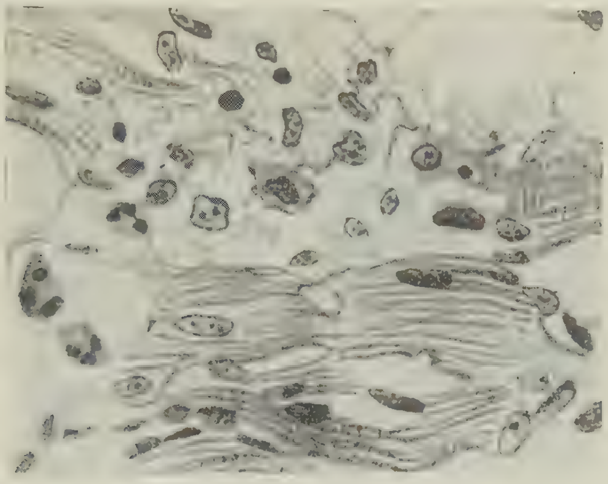


Рис. 1. Распадающиеся волокна миокарда через 2 суток после операции. Образование «миогенной» грануляционной ткани. Железный гематоксилин. Ок. 7, об. 90 (имм.)×

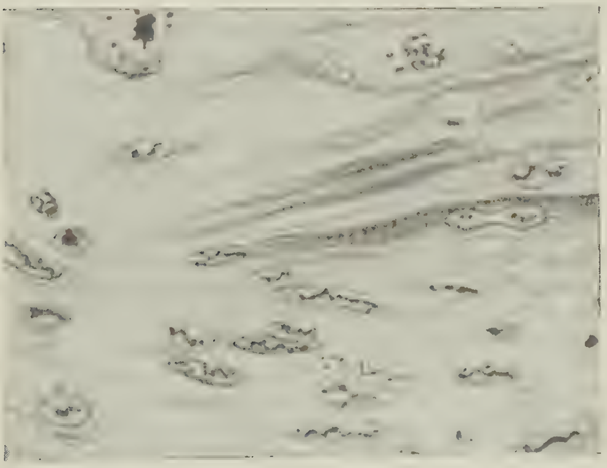


Рис. 2. Край раны через 3 суток после операции. «Миоцитарные» ядра в волокнах миокарда и в «миогенной» грануляционной ткани. Митотическое и амитотическое состояние ядер миокарда. Железный гематоксилин. Ок. 7, об. 90 (имм.)×

На 5 сутки весь раневой дефект заполнен «миогенной» грануляционной
канью, содержащей множество развивающихся капилляров. Разрушаю-
иеся мышечные волокна, утратившие ядра, резко оксифильные, гомоге-
изированные, но сохраняющие свое сетчатое расположение, непосредст-
енно продолжаются в тяжи «миогенной» грануляционной ткани с ядрами
иоцитарного» типа.

На 6 сутки в этой ткани кроме аргирофильных волокон появляются также тоненькие коллагеновые волокна.

На 8 сутки продолжается пролиферация «миогенной» грануляционной ткани, в ее клетках видны фигуры митоза.

Необходимо отметить, что ядра «миоцитарного» типа, иногда очень крупные, в наших случаях являются частыми находками в волокнах Пуркинье, прекрасно выраженных у кур и сопровождающих большинство кровеносных сосудов в стенке сердца (см. рис. 3).

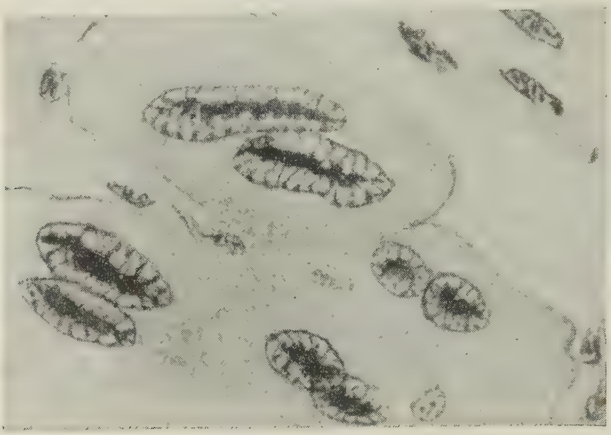


Рис. 3. Гигантские ядра «миоцитарного» типа в волокнах Пуркинье. Железный гематоксилин. Ок. 7, об. 90 (имм.)×

Шелк окружается соединительнотканными капсулами из уплощенных фибробластов, раздвигающих шелковинки на значительные расстояния друг от друга. Вокруг шелковинок и некротизированных участков миокарда много гигантских клеток.

На 60 сутки рана заполнена сформированным рубцом, захватывающим всю толщу сердечной стенки от эпикарда до эндокарда (см. рис. 4 на вклейке к стр. 767).

«Миогенная» грануляционная ткань частично замещается молодыми фибробластами и на 15 сутки почти полностью исчезает. Кроме капилляров, в рубце появляются мелкие кровеносные сосуды. Количество волокнистых структур в рубце увеличивается.

На 20 сутки рубец полностью сформирован, волокна в нем преобладают над клетками. Аргирофильные волокна обнаруживаются лишь в очень небольшом количестве.

На 30 сутки рубцовая ткань представлена плотной волокнистой соединительной тканью, состоящей главным образом из коллагеновых волокон, к которым примешиваются эластические.

Аргирофильные волокна сохраняются только в сосудистых стенках и капсуле вокруг шелка. «Миоцитарные» ядра сохраняются в фибробластах рубцовой ткани.

Таким образом, повреждение миокарда у кур сопровождается гибелью мышечных волокон с возникновением образующейся из них грануляционной ткани, описанной в литературе под названием «миогенной» грануляционной ткани.

В отличие от поперечнополосатых мышц скелета у птиц (16), регенераторные проявления миокарда, выражающиеся в образовании «миогенной» грануляционной ткани, значительно слабее и не приводят к возникновению новых сократительных элементов. Проникающие и непроникающие раны сердца заживают соединительнотканным рубцом. Раннее и довольно мощное развитие аргирофильных волокон представляет собой начальную стадию процесса рубцевания.

«Миоцитарный» тип ядер, очевидно, следует считать реактивным изменением мышечной и соединительной ткани на измененные условия обмена.

Ростовский-на-Дону
государственный медицинский институт

Поступило
5 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Аничков, О воспалительных изменениях миокарда, СПб., 1912. [2] Н. Н. Аничков, Beitr. pathol. Anat. u. allgem. Pathol., **55**, 373 (1913). [3] Ф. Е. Гайченко, Бюлл. эксп. биол. и мед., **18**, №9, 3 (1947). [4] И. И. Булынин, Вестн. хирургии им. Грекова, 58. 4.(1939). [5] E. W. Walls, J. Anat., **83**, № 1, 66 (1949). [6] R. Göbell, Arch. f. klin. Chir., **93**, 645 (1910). [7] Ю. Ю. Джанелидзе, Тр. XVII съезда Росс. хирургов, Л., 1925. [8] П. О. Кашаев, Гистогенез рубца сердечной мышцы при проникающих и непроникающих ранениях, Диссертация, Ростов-на-Дону, 1951. [9] H. Klose, Beitr. klin. Chir., **121**, 220 (1920). [10] К. А. Лавров, Тез. докл. VIII Межкр. конфер. физиол., биохим. и фармакол. Юго-Востока РСФСР, Воронеж, 1948. [11] Н. И. Напалков, Шов сердца и кровеносных сосудов, Диссертация, М., 1906. [12] В. А. Оппель, Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol. u. klin Med., **164**, 406 (1901). [13] M. Robledo, Am. J. Pathol., **32**, № 6, 1215 (1956). [14] П. П. Румянцев, ДАН, **97**, № 1, 177 (1954). [15] П. П. Румянцев, ДАН, **100**, № 3, 601 (1955). [16] П. П. Румянцев, Арх. анат., гистол. и эмбриол., **31**, № 1, 50 (1957). [17] П. П. Румянцев, Тез. докл. VI Всесоюзн. съезда анат., гистол. и эмбриол., Киев, 1958. [18] А. Н. Студитский, А. Р. Стриганова, Восстанов. процессы в скелетной мускулатуре, М., 1951.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ЭНДОКРИНОЛОГИЯ

А. А. ВОЙТКЕВИЧ, Е. И. ЗУБКОВА и И. И. ГРИГОРЬЕВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА НЕЙРОСЕКРЕЦИЮ В ПРЕОПТИЧЕСКОМ ЯДРЕ ЛЯГУШКИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 8 VIII 1959)

Явление секреции в нейронах латеральных и преоптических ядер у холоднокровных позвоночных неоднократно привлекало внимание исследователей (2,4–9). У амфибий нейросекрет обнаруживается в клетках преоптической области в виде гранул и капель в преоптико-гипофизарном тракте, а также по ходу аксонов, направляющихся к III желудочку и в конечный мозг (8). Разрушение у личинок лягушки преоптической ямки тормозит или исключает метаморфоз, что указывает на связь нейронов этой области с тиреотрофной функцией аденогипофиза (3). А. Л. Поленов (5в) отметил регулирующую роль преоптического ядра в активизации тиреотрофной функции, предшествующей размножению. Зависимость репродуктивного процесса от различных условий внешней среды, в частности от температуры, наиболее отчетливо проявляется у холоднокровных.

В течение двух последних лет на материале 92 крупных половозрелых озерных лягушек (Rana ridibunda Pall.) мы изучили характер нейросекреции в зависимости от сезона и при экспериментальном изменении температуры. Из большого числа животных, бравшихся из естественного водоема, выбирались экземпляры одинакового веса: ♀♀ 160—170 г, ♂♂ 75—90 г. Головы лягушек фиксировались по возможности в наикратчайший срок после отлова, в ряде случаев фиксация производилась непосредственно у водоема. Лягушки брались в состоянии анабиоза: в первой половине ноября, т. е. вскоре после погружения на дно водоема, и в первых числах мая — непосредственно перед «пробуждением». Каждый раз часть животных распределялась на две группы, из которых одна помещалась в холодильник при 4°, а другая в термостат при 28°. Забой животных из обеих групп производился через 1 и 3 дня или 3 и 5 дней. Фиксация материала: 10% формалин, жидкость Гелли; заливка в парафин; окраска: гематоксилин-эозин, азан по Гейденгайну, хромоквасцовый гематоксилин с флоксином по Гомори и альдегид-фуксин по методике Гельми в модификации А. П. Дыбана.

У озерной лягушки III желудочек распространяется в область, лежащую кпереди от перекреста зрительного нерва, образуя преоптическую ямку. В боковые стенки последней включены располагающиеся симметрично компактные группы клеток — преоптические ядра. Крупноклеточная часть каждого ядра занимает вентральное положение, мелкоклеточная менее плотная часть располагается дорсальнее. Нейроны обеих частей ядра хорошо контурируются при разных окрасках.

Осенью крупные нейроны имеют небольшой ободок цитоплазмы с глыбками тигроида. Гранулы гомори-положительного вещества выявляются слабо. Наряду с базофильными клетками встречаются и оксифильные, окрашивающиеся флоксином по Гомори. На большом числе препаратов хорошо прослеживается последовательность в образовании и накоплении секрета (рис. 1, второй ряд сверху). В клетках, большей частью с базофильной цитоплазмой, появляются одиночные мелкие флоксиновые капли. Размеры капель увеличиваются, а число их возрастает до 2—3, редко до 5—6. Капли иногда объединяются в одну крупную каплю, выполняющую почти всю цитоплазму и оттесняющую клеточное ядро на периферию (рис. 1, второй ряд сверху, *в—д*). Имеются и отдельные оптически пустые вакуоли, являющиеся местами предшествующей локализации капель секрета (4). Яркие, окрашенные флоксином, капли видны по ходу аксонов и особенно в конических расширениях их оснований. Капли оказываются наиболее крупными за пределами нейросекреторных нейронов в непосредственной близости от них; мелкие же капли обнаруживаются в мозговой ткани над зрительным трактом. Капли перемещаются и в сторону эпендимы. Они накапливаются под ней и проникают между глиальными клетками в полость III желудочка.

В весенний период размеры нейронов в крупноклеточной части преоптического ядра увеличиваются (рис. 1, верхний ряд, *а*). По периферии хорошо выраженной цитоплазмы располагаются глыбки тигроидного вещества; в околоядерных участках цитоплазмы имеются скопления гомори-положительных гранул и глыбок, а также мелких капель секрета. Хорошо прослеживается превращение глыбок в капли, увеличение числа мелких капель и слияние их в крупные. Наряду с этим цитоплазма некоторых нейронов полностью превращается во множество небольших капель нейросекрета. Такие клетки приобретают вид тутовых ягод.

Цепочки мелких капель по ходу аксонов указывают на своеобразный процесс стекания нейросекрета, особенно в области преоптико-гипофизарного тракта. Расположение большей части капель вблизи нейронов преоптического ядра свидетельствует о начальной фазе оттока. Капли встречаются в мозговой ткани, обнаруживая, как правило, контакт с эндотелием капилляров, а также в области эпендимы. Центральная часть наиболее крупных гомори-положительных капель (до 24 μ) окрашивается флоксином, что указывает на неоднородность секреторной субстанции и постепенность в ее формировании.

Половые различия отмечены только для весенних особей. В это время все признаки нейросекреции у самок выражены более значительно, чем у самцов. Эта особенность проявилась и в опытах при дополнительном воздействии теплом.

Таблица 1

Капли экстрацеллюлярного нейросекрета в 10 поперечных срезах через преоптическое ядро

Серии	Продолж. опыта, дн.	Число капель	Локализация		
			ядро	эпендима	капилляры
		Осень			
Контроль (исходные)	0	29	+	+	—
Тепло	3	56	+	+	+
Холод	3	9	+	—	—
		Весна			
Контроль (исходные)	0	32	+	—	—
Тепло	3	260	+	+	+
Холод	3	126	+	+	—
Тепло	5	70	+	—	—
Холод	5	65	+	—	—

Табл. 1 объединяет средние данные, показывающие число и локализацию капель нейросекрета в разное время года и после дополнительного воздействия температурой.

Воздействие теплом сильно активизирует нейросекрецию и осенью, и (особенно) весной. Эффект выявляется уже через 1 сутки и резко возрастает при увеличении продолжительности опыта до 3 суток. Из крупных нейронов выводятся все капли нейросекрета. Их число резко увеличивается в окружающей ткани, вплоть до эпендимы (рис. 1, верхний ряд, *в*). Если в исходном состоянии число капель вне секреторных нейронов в среднем составляет осенью 29 и весной 32, то через 3 суток под влиянием тепла оно увеличивается осенью до 56 и весной до 260 (среднее подсчета на 10 срезах). В отдельных нейронах наблюдается образование очень большого числа (до нескольких десятков) гомори-положительных капель (рис. 1, третий ряд сверху). Создается впечатление, что предварительно измененная протоплазма нейрона полностью превращается в капли секрета. Мы обратили внимание на то, что при образовании большого числа нейросекреторных капель размеры их в пределах отдельной клетки оказываются очень близкими. При переполнении цитоплазмы такой капельной субстанцией часто не наблюдается распада клетки, ядра клеток сохраняют нормальные признаки, приобретая постепенно оксифильные свойства. На препаратах мы неоднократно наблюдали последовательные этапы сползания темных капель секрета в конус аксона и далее (рис. 1, нижний ряд, *а—в*). В результате этого клетка теряла нейросекрет и нередко цитоплазму, ядро оказывалось более уплотненным и сильно оксифильным, утратившим ядрышко. Такие явления наиболее часто отмечались у осенних лягушек. На многих препаратах среди типично оформленных базофильных нейронов встречаются такие измененные «голые» ядра, в форме и строении которых можно проследить широкую гамму переходов к обычной структуре и базофильным свойствам.

Более продолжительное воздействие теплом (5 дней) стимулирует далее процесс выведения секрета из нейронов и отток из окружающей мозговой ткани. Число экстрацеллюлярных капель снижается более чем в три раза в сравнении с предшествующей экспозицией, но продолжает превышать исходное состояние.

Влияние низкой температуры не одинаково сказалось на осенних и весенних лягушках. Осенью под влиянием холода нейросекреция тормозится: резко снижается число капель, их тинкториальные свойства изменяются, капли приобретают бледно-голубую окраску, т. е. становятся слабо гомори-положительными. Такие одиночные капли локализуются преимущественно между нейронами ядра и не встречаются уже вблизи эпендимы. В весеннее время процесс нейросекреции и оттока гомори-положительных веществ под влиянием холода не прекращается. Активизация, вызванная условиями отлова и переноса в лабораторию, лишь несколько ослабляется после дополнительного охлаждения. В результате капли гомори-положительной субстанции укрупняются (рис. 1, нижний ряд, *г*), число их в нейронах и мозговой ткани значительно превышает исходное состояние, но не достигает, однако, той степени, которая была отмечена для теплового воздействия (рис. 1, верхний ряд, *б*).

Таким образом, осенью и весной в крупных нейронах преоптического ядра лягушки выявляются морфологические признаки нейросекреторного процесса. В осенний период преобладает образование гомори-отрицательной, а весной — гомори-положительной субстанций. С наступлением анабиоза и в период его завершения локализация капель нейросекрета характеризуется близостью к нейронам преоптического ядра. Кратковременное тепловое воздействие резко стимулирует образование капель секрета, выход их из нейронов и последующее продвижение по преоптико-гипофизарному тракту и в мозговой ткани по направлению к эпендиме III желудочка. Понижение температуры среды у осенних лягушек приостанавливает ней-

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Г. А. КОТЕЛЬНИКОВ

ЦИКЛ РАЗВИТИЯ ЦЕСТОДЫ — FIMBRIARIA AMURENSIS SP. N. — ПАРАЗИТА ДОМАШНИХ УТОК

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 28 VIII 1959)

Изучая гельминтозы водоплавающих птиц на Дальнем Востоке, мы установили в районе среднего течения Амура значительную зараженность домашних уток цестодами из рода Fimbriaria Froelich, 1802 (Hymenolepididae), оказавшимися представителями нового вида — Fimbriaria amurensis sp. n. Экстенсивность инвазии уток, вызываемой Fimbriaria amurensis, в некоторых колхозах Сталинского района Хабаровского края в июле 1958 г. достигала 70%. Заражение утят довольно часто сопровождалось гибелью их.

Учитывая большое патогенное значение этого паразита, мы провели изучение не только морфологических особенностей этого вида, но и его развития в промежуточных и дефинитивном хозяевах.

Анатомо-морфологические особенности Fimbriaria amurensis sp. n.

Стробила длиной до 500 мм, максимальная ширина ее достигает 5 мм. Ширина сколекса 0,1154—0,1530 мм, число крючков 10, тип крючка диорхиоидный, длина крючка 0,0204—0,0238 мм, длина лезвия 0,0068 мм, длина рукоятки 0,0136—0,0170 мм. Присоски в диаметре 0,0476 мм. Псевдосколекс складчатый, длина 3,1080—4,4016 мм, ширина до 2,5200 мм. Псевдосколекс состоит из коротких, но широких члеников. Семенники или зачатки их в псевдосколексе отсутствуют. Число продольных экскреторных сосудов 7. Семенников в передних и средних сегментах от 21 до 60 и более. Половые бурсы длиной 0,0544—0,1700 мм, шириной 0,0204—0,0170 мм, в первой половине стробилы располагаются довольно тесно, в задней — реже. Циррус короткий, имеет форму булавы, вооружен тончайшими шипиками, длина цирруса 0,0108—0,0238 мм. Матка и яичник сетчатые, единые для всего зрелого фрагмента стробилы.

Яйцо чаще грушевидной и реже овальной формы. Размер яйца 0,1598—0,2074 × 0,0918—0,1190 мм. Онкосфера правильноовальная, размер ее 0,0340—0,0374 × 0,0170—0,0238 мм. Эмбриональные крючочки длиной 0,0102—0,0136 мм.

Дифференциальный диагноз. Описываемый вид следует дифференцировать от Fimbriaria fasciolaris (Pallas, 1781) по следующим признакам: 1) длина крючков у F. amurensis 0,0204—0,0238 мм, у F. fasciolaris 0,017—0,022 мм; 2) продольных экскреторных сосудов у F. amurensis 7, у F. fasciolaris 6—8; 3) число семенников у J. amurensis в передних сегментах от 21 до 60 и более, у F. fasciolaris 18—21—24; 4) онкосфера у F. amurensis имеет правильноовальную форму, у F. fasciolaris — лимонообразную с двумя несколько вытянутыми полюсами (указанные признаки F. fasciolaris приводятся по Скрябину и Матевосян, 1945 г.).

Развитие Fimbriaria amurensis в организме промежуточных хозяев

При исследовании беспозвоночных, отловленных на неблагополучном по гельминтозам уток водоеме, нами установлена естественная инвазированность диаптомусов (Sinodiaptomus sarsi) и циклопов (Mesocyclops leucросекрецию, тогда как в тех же условиях у весенних особей тормозящее влияние холода проявляется в сильно ослабленной степени.

Увеличение периода теплового воздействия приводит к обеднению нейронов и окружающей мозговой ткани секреторной субстанцией, что может рассматриваться в качестве признака функционального истощения. Продолжительное же воздействие холодом ослабляет интенсивность секретообразования и рассасывания капель нейросекрета. Возможно предположение, что в естественных условиях смена температуры в течение суток (днем и ночью), наряду с другими факторами внешней среды имеет большое значение для нормальной этапности секреторного процесса в нейронах преоптического ядра у лягушки.

Воронежский государственный медицинский
институт

Поступило
22 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Дыбан, Пробл. эндокринол. и гормонотерапии, **5**, 2, 103 (1959). [2] А. В. Зайцев, ДАН, **101**, № 2, 351 (1955). [3] Т. М. Иванова, Журн. общ. биол., **13**, 3, 182 (1952). [4] Л. Б. Левинсон, И. А. Утина, ДАН, **64**, № 2, 269 (1949). [5] А. Л. Поленов, а) ДАН, **73**, № 5, 1025 (1950); б) **107**, № 1, 163 (1956); в) Арх. анат., гистол. и эмбриол., **34**, № 2, 72 (1957); г) **35**, № 6, 114 (1958). [6] R. Collin, J. Barry, C. R. Soc. Biol., **148**, 15, 1457 (1954). [7] H. Goslar, G. Tischendorf, Zs. Anat. u. Entwicklungsgesch., **117**, 4, 259 (1953). [8] L. D. Wilson, J. A. Weinberg, H. A. Bern, J. Compar. Neurol., **107**, 2, 253 (1957). [9] A. M. Zacchei, Ricerca scient., **26**, 3, 876 (1956).

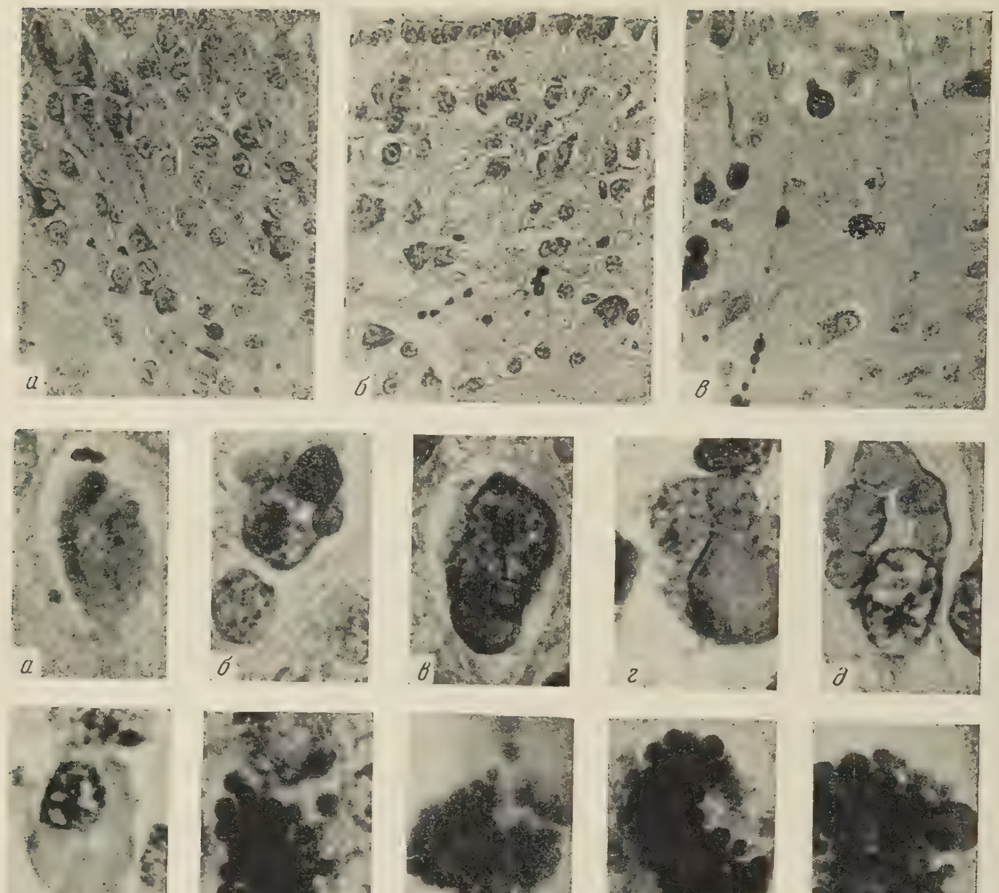


Рис. 1. Верхний ряд: крупноклеточная часть преоптического ядра весенней лягушки. *а* — исходное состояние, *б* — холод, *в* — тепло; 420 ×. Второй ряд сверху: *а*—*д* — различные варианты расположения капель секрета в цитоплазме нейронов. Третий ряд сверху: полное превращение цитоплазмы нейрона в секрет (*а*) с последующим распадом на мелкие капли (*б* — *д*). Нижний ряд: *а* — *в* — последовательные этапы «стекания» секрета по аксону; *г* — крупные капли секрета в ткани преоптического ядра (весенних лягушек) при воздействии холодом. 1200 ×

ДАН, т. 130, № 4, Войткевич

karti, Eucyclops serrulatus) личинками F. amurensis. Одновременно экспериментальным путем было доказано, что промежуточным хозяином могут быть и циприды (Cypridae). При этом оказалось, что циприды в лабораторных условиях чрезвычайно легко способны инвазироваться личинками фимбриарий.

С целью изучения развития F. amurensis в организме указанных рачков поставлено три опыта. В одном из них изучалось развитие личинок паразита в диаптомусах, в другом — развитие в циклопах и в третьем — развитие в ципридах.

Под опыты бралось от 50 до 100 и более рачков, отловленных на благополучном водоеме или выведенных в лабораторных условиях. Рачки размещались в стеклянные банки с колодезной или речной водой, куда помещалась культура яиц фимбриарий. Яйца для заражения рачков добывались из свежих члеников, выловленных утками, или из стробил, извлеченных из кишечников свежих трупов уток. В банки помещалось небольшое количество ила и ряски, доставленных с благополучного водоема. Одновременно с опытными группами рачков ставились контрольные. Периодически, по ходу опытов, рачки просматривались под микроскопом, обнаруженные личинки изучались и зарисовывались.

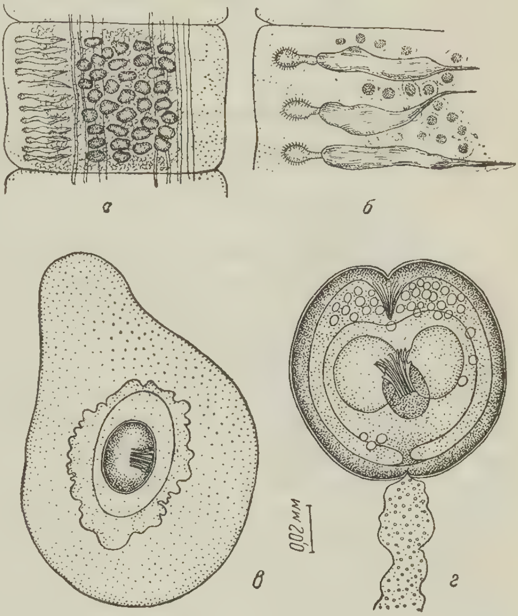


Рис. 1. Fimbriaria amurensis *а*, *б* — членики, *в* — яйцо, *г* — цистицеркоид

Заражение рачков происходит путем заглатывания ими яиц фимбриарий. В организме промежуточных хозяев личинка F. amurensis, претерпевая сложный метаморфоз, проходит свойственные для гименолепидид стадии развития.

В результате проведения опытов было установлено, что развитие личинок F. amurensis до инвазионной стадии — цистицеркоида — проходит:

а) в диаптомусе при среднесуточной температуре 25—26° в течение 10 дней; б) в циклопах при среднесуточной температуре 26° 7 дней; в) в ципридах при среднесуточной температуре 22° 12 дней.

Развитие Fimbriaria amurensis в организме домашней утки

Целью изучения вопроса являлось установление срока развития паразита до момента отделения им сегментов и яиц. Под опыт поставлены два гельминтозных утенка, которым были скормлены диаптомусы, инвазированные личинками фимбриарий. За опытными утятами велось ежедневное наблюдение. Яйца и сегменты паразита были впервые обнаружены при исследовании фекалий утят через 9 суток.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. И. Скрябин, Е. М. Матевосян, Ленточные гельминты — гименолепидиды домашних и охотничье-промысловых птиц, 1945.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

В. И. ПЕТРОЧЕНКО

РАСШИФРОВКА ЦИКЛА РАЗВИТИЯ ЛЕНТОЧНОГО ГЕЛЬМИНТА ГУСЕЙ — DREPANIDOTAENIA PRZEWALSKII SKRJABIN, 1914

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 28 VIII 1959)

До последнего времени наиболее распространенным и патогенным возбудителем дрепанидотениоза гусей считалась цестода Drepanidotaenia lanceolata (Bloch, 1782). При изучении гельминтозов водоплавающих птиц на Дальнем Востоке в 1957—1958 гг. мы встретились с фактом широкого распространения в Хабаровском крае другого ленточного гельминта гусей — Drepanidotaenia przewalskii Skrjabin, 1914 (¹). Этот паразит, на основании изучения гермафродитных члеников, был найден К. И. Скрябиным у дикого гуся в Казахстане и описан 45 лет назад. Нами этот паразит был найден в большом количестве почти у всех обследованных 170 домашних гусей из различных районов Хабаровского края причем встречался он значительно чаще, чем D. lanceolata.

Вследствие недостаточной изученности этого гельминта D. przewalskii ошибочно причислялась А. В. Федюшиным (²) и М. Н. Дубининой (³) к другим видам цестод и только нами (⁴) на Дальнем Востоке и Сторожевой (⁵) в Белоруссии впервые устанавливается интенсивная зараженность гусей этим паразитом и широкое его распространение на территории указанных районов. Тем самым нами была подтверждена не только видовая самостоятельность этой цестоды, но установлена и значительная ее патогенность.

В связи с большим ветеринарным значением D. przewalskii, как возбудителя тяжелого заболевания гусей, мы предприняли изучение не только морфологических особенностей этого гельминта, но также и цикла развития его в условиях Хабаровского края.

D. przewalskii представляет собой длинного и узкого ленточного гельминта, сероватого оттенка, очень нежного строения; передний конец тела становится настолько тонким, что при извлечении из кишечника он, как правило, обрывается, в результате чего теряется обычно в тканях кишечника птиц. Этим и объясняется тот факт, что сколекс данной цестоды находят очень редко. Из нескольких тысяч найденных нами лент этой цестоды сколекс удалось обнаружить лишь у четырех экземпляров.

В кишечнике гусей паразиты бывают свернуты в клубок и занимают переднюю часть двенадцатиперстной кишки; такая локализация характерна для D. przewalskii, в то время как D. lanceolata располагается в задней половине тонкого отдела кишечника. D. przewalskii регистрировалась нами у гусей в Хабаровском крае, начиная с ранней весны (май) и кончая поздней осенью (ноябрь). Это дает основание предполагать, что указанный паразит перезимовывает в кишечнике гусей.

Максимальная длина стробилы, какую нам приходилось встречать, достигала 170 мм, при максимальной ширине 0,834—0,891 мм. В передней области ширина тела достигает всего лишь 0,058—0,062 мм. Сколекс грушевидный, длиною 0,162—0,184 мм, при ширине 0,120—0,145 мм. На хоботке 10 крючочков диорхоидного типа длиною 0,0247—0,0254 мм, при ширине 0,0032 мм. Длина корня крючка достигает 0,018—0,019 мм, а длина лезвия 0,0065 мм. Членики очень короткие и широкие, их ширина в несколько раз превосходит длину: в частности при длине гермафродитного членика 0,058 мм, ширина его достигала 0,834 мм. Три семенника яйцевидной формы, 0,061—0,065 мм длины, 0,039—0,040 мм ширины, расположены в один ряд по горизонтальной линии, примерно в средней трети членика, при этом апоральный семенник всегда в той или иной мере налегает на яичник. Яичник овальный, 0,061—0,071 мм длины, 0,032—0,036 мм ширины. Желточник слегка вытянутой формы, частично заходит под яичник. Половые отверстия открываются унилатерально в передней части членика. Половая бурса около 0,35—0,38 мм длины, доходит до порального семенника, слегка изгибаясь при этом. Циррус вооружен мелкими шипиками и часто выпячен из бурсы наружу. Яйца овальные, нежные, бесцветные, с несколькими оболочками, окружающими зародыш. В воде яйца сморщиваются и форма их нарушается. Длина яиц 0,024—0,029 мм, ширина 0,017—0,020 мм. Внутри яйца находится овальная онкосфера, достигающая 0,015—0,022 мм длины, 0,011—0,014 мм ширины и снабженная шестью мелкими крючочками.

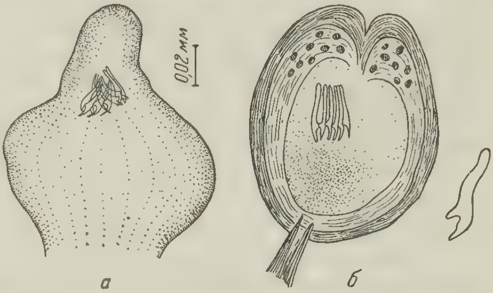


Рис. 1 Drepanidotaenia przewalskii Skrjabin, 1914. *а* — сколекс, *б* — цистицеркоид и его крючочек

Цикл развития впервые удалось нам изучить в Хабаровском крае, причем было установлено, что промежуточными хозяевами D. przewalskii являются следующие виды Copepoda *: Eucyclops serrulatus (Fisch.), Mesocyclops oithonoides Sars, M. crassus (Fisch.), M. leuckarti Claus, а также моллюск Radix auricularia.

Выявление промежуточных хозяев производилось как путем исследования большого количества ракообразных и моллюсков с целью отыскания в них личинок цестоды D. przewalskii, так и путем экспериментального аражения ракообразных в лаборатории яйцами этого паразита. Сбор ракообразных и моллюсков производился в различных озерах Хабаровского края периодически два раза в месяц. Всего за лето было исследовано около 5 тыс. экземпляров нескольких видов ракообразных в основном веслоноих и ветвистоусых, а также около 200 экземпляров моллюсков. При этом у циклопов и у одного вида моллюсков из пруда № 6 сел. Переяславка, были найдены цистицеркоиды D. przewalskii Skrjabin, 1914. Наряду этими исследованиями мы провели экспериментальное заражение некольких видов ракообразных Copepoda яйцами D. przewalskii в лабораторных условиях. Культуру яиц готовили путем измельчения зрелых члеников той цестоды в часовом стекле. Затем переносили этот материал в чашку Петри с озерной водой, в которой находились подопытные ракообразные — иклопы, диаптомусы, различные ветвистоусые. Ракообразных для опытов ы собирали из тех водоемов, в которых не содержались птицы, чтобы гаантировать тем самым стерильность промежуточных хозяев в отношении ичинок D. przewalskii. Примерно через сутки содержимое чашки Петри ы переносили в стеклянную банку, добавляли туда озерной воды с мелкой одной растительностью — водорослями, ряской, роголистником и др. анки с опытными рачками находились в лаборатории под нашим остоянным наблюдением, причем температура воды измерялась три раза день. Поскольку вся работа проводилась в летний период, то температура лаборатории практически соответствовала температуре окружающей внешней среды. Колебание температуры варьировало в период опытов 21 до 30°, а среднесуточная температура достигала 25,1°.

---

* Определены Е. В. Боруцким, за что мы ему весьма признательны.

В период экспериментов значительная часть ракообразных погиба Опытные ракообразные периодически подвергались исследованию п микроскопом на зараженность личинками D. przewalskii. При этом устан лено, что у циклопов Eucyclops serrulatus (Fisch.) и Mesocyclops oithon des Sars через 12 дней от момента заражения были обнаружены вполне р витые цистицеркоиды D. przewalskii, сходные морфологически с цис церкоидами, найденными в рачках в естественных условиях. В опыте № из 145 циклопов 3 циклопа оказались зараженными цистицеркоидами taenia przewalskii, причем в каждом рачке локализировалось по 2—7 ци тицеркоидов. Диаптомусы и ветвистоусые рачки личинками цестод не разились.

Цистицеркоиды в циклопах располагались в полости тела. У рачка № было 7 цистицеркоидов, расположенных цепочкой в полости тела у сам наружной стенки. Все цистицеркоиды характеризовались овальной форм с толстой многослойной наружной оболочкой; они достигали 0,0816 0,0952 мм длины, 0,0714—0,0783 мм ширины, имели по 10 крючков дис хоидного типа длиною 0,024—0,025 мм и толщиною 0,0032 мм. Длина л вия крючка достигала 0,0068—0,0070 мм, длина рукоятки 0,017—0,018 м

Выводы. 1. Выявлено широкое распространение у гусей Хабаро ского края цестоды D. przewalskii, являющейся одним из наиболее па генных возбудителей цестодозов гусей.

2. Изучение обширной коллекции этих цестод и нахождение нескол ких сколексов позволило нам дать полную характеристику вида D. pr walskii Skrjabin, 1914 и впервые изучить его сколекс.

3. Расшифрован цикл развития D. przewalskii. Нами установлено, ч промежуточными хозяевами этой цестоды являются следующие виды ци лопов: Eucyclops serrulatus (Fisch.), Mesocyclops oithnoides Sars, M. cra sus (Fisch.), M. leuckarti Claus, а также моллюск ушковидный прудовик Radix auricularia.

4. Развитие и созревание цистицеркоидов в организме циклопов в усл виях Хабаровского края летом при среднесуточной температуре 25,1° (к лебания от 21 до 30°) завершается в течение 12 дней.

Всесоюзный институт гельминтологии
им. К. И. Скрябина

Поступило
28 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. И. Скрябин, Е. М. Матевосян, Ленточные гельминты-гименолепиди домашних и охотничье-промысловых птиц, 1945. [2] А. В. Федюшин, Сборн. ра по гельминтологии, М., 1937, стр. 167. [3] М. Н. Дубинина, Паразитологич. сбор Зоол. инст. АН СССР, 10, 165 (1948). [4] В. И. Петроченко, Тез. докл. на конф Всесоюзн. общ. гельминтологов АН СССР, 1958, стр. 116. [5] А. М. Сторожев Автореф. канд. диссертации, ВИГИС, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1960. Том 130, № 4

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Н. Н. ШЕВЧЕНКО и Г. И. ВЕРГУН

РАСШИФРОВКА ЦИКЛА РАЗВИТИЯ ТРЕМАТОДЫ ASTIOTREMA MONTICELLI STOSSICH, 1904

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 28 VIII 1959)

При изучении гельминтофауны рептилий в районе среднего течения ев. Донца (Харьковская обл.) было установлено, что наиболее типичным аразитом ужа обыкновенного (Natrix natrix L.) является трематода As- otrema monticelli Stossich, 1904 (3). (Исследовано 50 экземпляров ужей; кстенсивность заражения ужей астиотремой 97%, интенсивность до 600 кземпляров). По литературным данным (1), эта трематода отсутствует у жей дельты Волги.

В районе нашего исследования A. monticelli была обнаружена также гадюки обыкновенной (Vipera berus), однако зараженность гадюки этой рематодой значительно уступает зараженности ужа. (Вскрыто 17 экземп- яров гадюк, заражено астиотремой 23,5% при интенсивности от 1 до 173 кземпляров)

Одновременное исследование гельминтофауны амфибий и моллюсков ого же района позволило выяснить биологический цикл развития A. mon- celli.

Из исследованных восьми видов бесхвостых амфибий четыре вида были аражены метацеркариями A. monticelli. Данные о зараженности амфи- ий метацеркариями этой трематоды приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вид амфибий	Число вскрытых экз.	Зараженность метацеркариями, %	Интенсивность заражения, экз.
Чесночница (Pelobates fuscus)	25 взросл., 30 голов.	88	До 128
Остромордая лягушка (Rana terrestris)	79 взросл., 40 голов.	61,3	До 74
Древесница (Hyla arborea)	38 взросл. и сеголеток	81,3	До 100
Озерная лягушка (Rana ridibunda)	146 взросл., 30 голов.	8,8	1 — 2

Установлено, что у чесночницы зараженность метацеркариями A. mon- celli с возрастом увеличивается — наибольшая зараженность у головас- иков составляет 40, у половозрелых чесночниц 128 нормальных метацер- ариев. У половозрелых остромордых лягушек все обнаруженные мета- еркарии A. monticelli находились на различных стадиях дегенерации; аражeнность головастиков этого вида равна 100%, при интен- ивности от 1 до 14 метацеркариев; зараженность сеголеток 80%, нтенсивность от 1 до 74 нормальных метацеркариев. Полученные данные озволяют считать, что дополнительными хозяевами трематоды A. monticelli являются чесночница (головастики, сеголетки, взрослые), остроморд лягушка (головастики, сеголетки), древесница (сеголетки, взросл головастики не исследованы).

Для обнаружения промежуточного хозяина A. monticelli была и следована гельминтофауна всех видов моллюсков из небольших закрыт

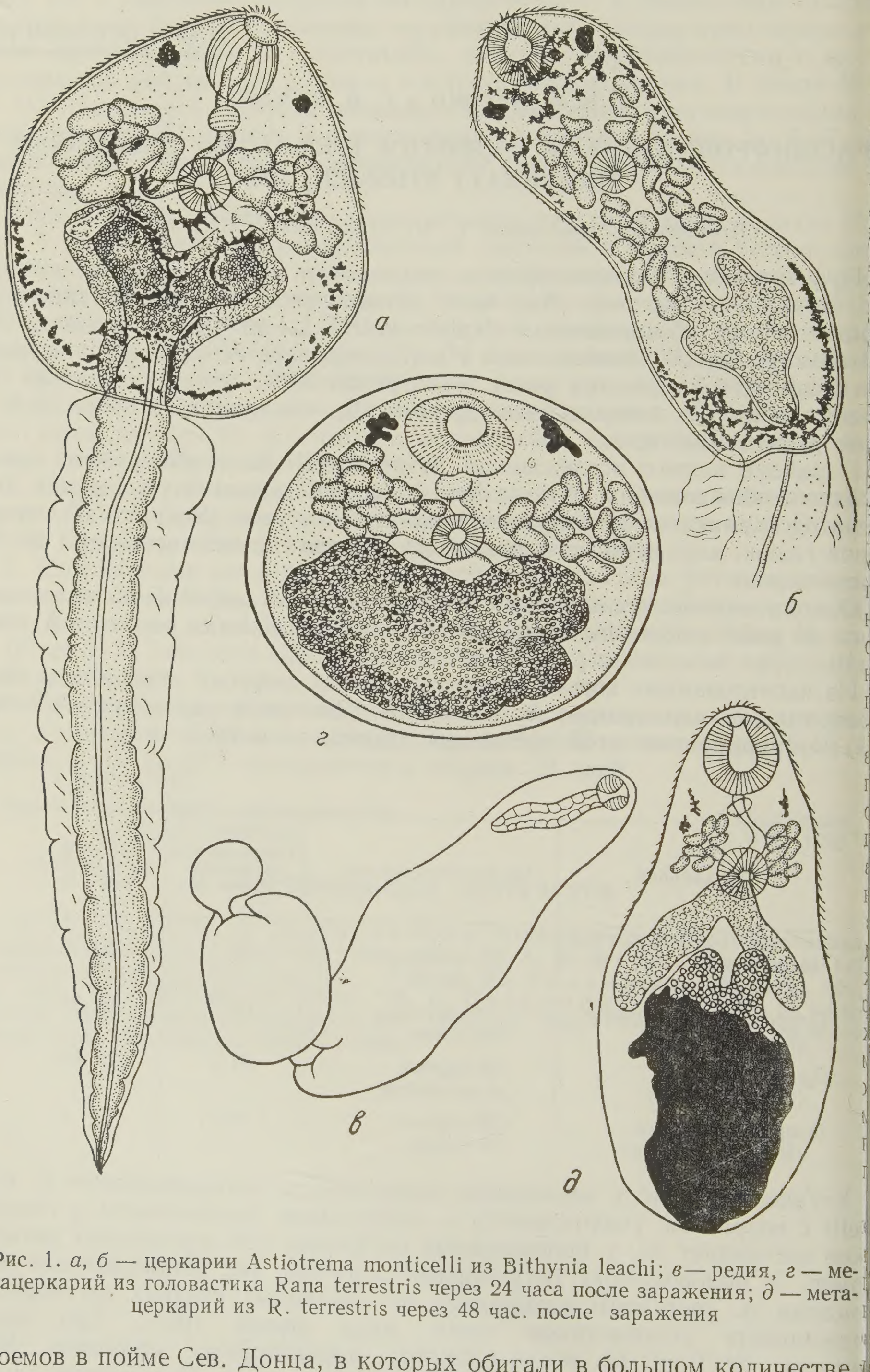


Рис. 1. *а*, *б* — церкарии Astiotrema monticelli из Bithynia leachi; *в* — редия, *г* — метацеркарий из головастика Rana terrestris через 24 часа после заражения; *д* — метацеркарий из R. terrestris через 48 час. после заражения

водоемов в пойме Сев. Донца, в которых обитали в большом количестве ловастики чесночницы и остромордой лягушки, зараженные метацер риями этой трематоды.

В результате исследования было установлено, что у моллюска битинии (Bithynia leachi) встречаются церкарии, морфология которых соответствует морфологии метацеркариев и марит A. monticelli. (Описание и рисунки церкариев и метацеркариев выполнены Г. И. Вергун).

Описание церкария Astiotrema monticelli

Хозяин: Bithynia leachi (Sheppard, 1823).

Церкарии Astiotrema monticelli развиваются в редиях.

Редии подвижны, но двигаются сравнительно медленно. Тело редии длинное, узкое, прозрачное, бесцветное. Длина редии 0,493—1,822 мм; ширина 0,043—0,171 мм (рис. 1 *в*). Передний конец несколько сужен, задний округлен. Глотка прозрачная, правильно шаровидная (диаметр 0,026—0,030 мм) со слабой мускулатурой, примерно в 2 раза у́же переднего конца тела. Кишечник толстостенный, примерно в 4 раза длиннее глотки (длина 0,140—0,104 мм). Внутри редии, ближе к переднему концу располагаются созревающие церкарии с еще не развитыми глазами. В задней расширенной части редии находится значительное количество зародышевых шаров, расположенных в 2—3 ряда.

Церкарии относительно крупные. Тело плывущей церкарии имеет шаровидную или грушевидную форму с расширенным передним концом; у ползающих церкарий тело вытягивается, становится яйцевидным или почти цилиндрическим. Под кутикулой находятся зернышки желтовато-коричневатого пигмента; различные церкарии пигментированы в разной степени интенсивно. Эта пигментация сохраняется и у метацеркариев. Вытянувшиеся церкарии достигают 0,373 мм длины при 0,09—0,36 мм ширины. У сократившихся длина 0,28 мм, ширина 0,27 мм. Передний конец тела покрыт мелкими шипиками. Ротовая присоска шаровидная или яйцевидная (длина 0,05—0,067 мм; ширина 0,054—0,05 мм), значительно больше расположенной в передней половине тела шаровидной мускулистой брюшной присоски (диаметр 0,036—0,04 мм). По бокам тела, позади боковой присоски расположена пара компактных глазных пятен. У слабо пигментированных церкариев позади ротовой присоски видна мускулистая шаровидная глотка (0,018 × 0,022 мм), предглотка очень короткая (0,009 мм), пищевод S-образно извивается и непосредственно под брюшной присоской разветвляется на две короткие кишечные ветви. Пищеварительная система церкариев слабо различима, для ее выявления нужно рассматривать уставших церкариев. По бокам брюшной присоски расположены две группы крупных клеток «желез проникновения»; у вытянувшихся церкариев эти железы, располагаясь полосами по две клетки в ряд по бокам тела, немного не доходят до уровня глазных пятен, а сзади достигают переднего конца экскреторного пузыря. Экскреторный пузырь у сократившихся церкариев имеет форму листа клевера; у ползающих церкариев экскреторный пузырь так же, как и у половозрелой A. monticelli, имеет неправильные очертания, меняет форму, клетки стенки экскреторного пузыря постепенно заполняются светопреломляющими зернышками (рис. 1, *а*, *б*). Хвост — прямой, мускулистый (длина 0,558 мм; ширина 0,045 мм) — окаймлен латеральной плавательной мембраной (наибольшая ширина 0,022 мм), расположенной по всей его длине.

Видовая принадлежность церкариев A. monticelli была подтверждена экспериментально. Церкарии A. monticelli подсаживались в небольшие чашки с головастиками Rana terrestris и Pelobates fuscus, содержавшимися в лабораторных условиях 2—3 недели. При этом наблюдалось активное проникновение церкариев в тело головастиков в течение 15—20 мин., сопровождавшееся отбрасыванием хвоста. Подопытные головастики исследовались на 2—6 день после заражения.

В теле подопытных головастиков встречались как вполне сформированные, крупные метацеркарии A. monticelli, инвазировавшие головастиков до опыта в природе, так и ранние личинки, еще сохранившие признаки церкариев. Таких ранних метацеркариев в теле подопытных головастиков встречалось от 3 до 40 экземпляров, и все они составляли морфологически однородную группу.

Организация ранних метацеркариев из подопытных головастиков вполне соответствует организации поздних метацеркариев и марит A. monticelli.

Таким образом, можно считать установленным, что биологический цикл развития A. monticelli протекает следующим образом: постоянный хозяин — уж обыкновенный (Natrix natrix) и гадюка обыкновенная (Vipera berus); промежуточный хозяин — моллюск битиния личи (Bithynia leachi), дополнительные хозяева — амфибии, именно чесночница (Pelobates fuscus), остромордая лягушка (Rana terrestris) и древесница (Hyla arborea).

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
27 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Н. Дубинина. Паразитологический сборник, **12**, 1950. [2] П. В. Терентьев, С. А. Чернов, Определитель пресмыкающихся и земноводных, 1949. [3] R. Ph. Dollfus, Ann. Parasitol., **32**, № 1—2 (1957).